

Том 76, Номер 3

ISSN 0044-4537

Март 2002



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.maik.ru>



“Н А У К А”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 76 № 3 2002 Март

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 76, номер 3, 2002

Анионный перенос в структурах простых фторидов <i>Н. И. Сорокин</i>	391
--	-----

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Динамические ошибки при термокинетических измерениях в калориметрах теплового потока <i>В. А. Забродин, Ю. Р. Колесов, Л. Н. Гальперин</i>	405
Бифуркация фазовых T -х-диаграмм конденсированного состояния бинарных систем. Флуктуации типа фазового превращения в системе $\text{LiF}-\text{YF}_3$ <i>П. П. Федоров, Л. В. Медведева, Б. П. Соболев</i>	410
Термодинамика комплексообразования дициклогексил-18-краун-6-эфира с ионом калия в смесях вода-пропанол-2 <i>И. С. Зайцева, А. П. Руденко, Е. Н. Кабакова, Н. В. Бондарев</i>	416
Термодинамика уранобората натрия <i>Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, А. В. Князев, О. В. Феоктистова, М. И. Алимжанов, М. А. Корнева</i>	420
Оценка термодинамических свойств ряда конденсированных углеродных соединений <i>Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин</i>	424
Стандартные энтальпии образования кристаллического L-аспарагина и его водных растворов <i>О. Ю. Зеленин, Л. А. Кочергина, А. В. Волков, Д. Р. Закиров</i>	429

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика взаимодействия полиметиленмочевины с дисперсионной средой <i>С. А. Кондратов</i>	433
Превращение n -гексана на нанесенных иридиевом и медно-иридиевом катализаторах <i>З. В. Псху, Т. В. Ягодновская, В. Д. Ягодновский</i>	437
Низкотемпературное каталитическое окисление сероводорода на комплексах переходных металлов, закрепленных в матрице карбоксилсодержащего волокна <i>Е. Л. Мизитов, Л. Е. Горленко, Г. И. Емельянова, А. Н. Харланов, А. В. Фионов, В. В. Лунин</i>	442

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Энтальпийные характеристики индивидуальных ионов в водно-органических системах <i>А. В. Кустов</i>	451
Изменение строения сольватной оболочки $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$) в процессе элиминирования водорода и захвата электрона в триплетном и синглетном состояниях <i>А. В. Тулуб, Д. С. Яковлев</i>	455
Математическое моделирование результатов рН-потенциометрических исследований в вольфрам-ванадиевых растворах <i>Г. М. Розанцев, О. И. Сазонова, Ю. В. Холин</i>	459

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Определение времени контакта частиц в конденсированной среде методом молекулярной динамики <i>Е. М. Пестряев</i>	466
Безбарьерная активация молекулы водорода комплексом Ni-фталочианина с кластером Ni_2 <i>В. М. Мамаев, К. В. Ермаков, М. Н. Градобоев, С. Я. Ищенко, Д. А. Леменовский</i>	471

Стабилизирующая роль атомов фосфора и серы в комплексах аренхромтрикарбониллов с тиоэфирами кислот трехвалентного фосфора <i>В. В. Зверев, А. В. Зверев, О. Р. Шарапов, В. А. Милюков, О. Г. Синяшин</i>	476
Квантово-химические неэмпирические расчеты эталпий образования и гидрирования иминов <i>С. Л. Хурсан</i>	481

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Фазовые диаграммы расслаивания в пористых глобулярных адсорбентах <i>Ю. К. Товбин</i>	488
Зависимость адсорбционных характеристик метана от формы сечения пор графита по данным компьютерного моделирования <i>А. А. Ванин, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская</i>	494
Макромолекула в адсорбционном слое <i>В. Н. Кисленко</i>	500
Поведение адсорбированной макромолекулы между двумя твердыми поверхностями <i>В. Н. Кисленко</i>	505
Типы изотопного обмена и диффузия кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ <i>А. Н. Езин, Э. Х. Курумчин, В. И. Цидильковский, Г. К. Вдовин</i>	510
Применение модели стехиометрической адсорбции для описания равновесия адсорбции смесей азота и кислорода на цеолите NaX в широкой области изменения составов, давления и температуры <i>В. К. Бельнов, М. С. Сафонов</i>	515
Примеры механохимической стабилизации интермедиатов химических реакций <i>Д. С. Типикин</i>	518

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Оптимизация разделения смеси витаминов группы В симплекс-методом в субмикрокапиллярной хроматографии <i>М. Д. Рухадзе, Г. С. Безарашвили, Ш. И. Сидамонидзе, Н. Г. Кокиашвили, Т. Г. Сараджишвили</i>	521
---	-----

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Влияние примесных радикалов на электризацию полимеров <i>А. А. Ходяков, В. В. Громов</i>	524
Теория нестационарного испарения многокомпонентных жидких смесей из одиночных капилляров <i>В. Л. Мальшев, Л. А. Уварова</i>	527
Изотопный эффект при самодиффузии в жидких литии и олове <i>Д. К. Белащенко, Р. А. Полянский, Р. Н. Павлов</i>	533
Образование нормальных насыщенных карбоновых кислот и углеводородов, алмазной и графитовой фаз при окислительном и восстановительном диспропорционировании фуллерена C_{60} при 7 ГПа и 900°C <i>А. Н. Пушкин, А. П. Руденко, А. А. Беззубов, О. К. Гулиш, А. А. Лушов, О. В. Болтали</i>	541
Электрический микрорельеф поверхности анодно-оксидных пленок на алюминии <i>С. Н. Новиков, Л. И. Сулакова, О. В. Корункова</i>	546
Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе флуктуационной динамики электрического потенциала в электромембранной системе при "запредельной" плотности тока <i>С. Ф. Тимашев, В. В. Григорьев, Е. Ю. Будников</i>	554

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Исследование растворов фуллерена C_{60} в <i>o</i> -ксилоле методом рентгеновского малоуглового рассеяния <i>В. В. Голубков, Б. А. Шахматкин, Н. А. Чарыков, Б. М. Аксельрод</i>	562
---	-----

Термохимия растворения и ионной ассоциации в водных растворах солей Sc, Y, Lu, Tb и Er <i>С. С. Утарбаев, Ю. Л. Супоницкий, С. Н. Соловьев</i>	565
Влияние электрического поля на ионный состав водных растворов <i>Н. Н. Красиков</i>	567
Отклонение от правила Здановского в системе $\text{HAuBr}_4\text{--HClO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C <i>И. В. Миронов, Н. П. Соколова, Е. В. Макотченко</i>	569
Электрофизические свойства проводников $\text{LaCo}(\text{M})\text{O}_3$ (M = Ga, Cr, Fe, Ni) со структурой типа перовскита <i>Л. А. Резницкий</i>	572
Оптимальные концентрации реагентов в реакции образования перфторполиэфирполипероксида <i>В. В. Шаповалов</i>	573

ХРОНИКА

Академик Виктор Иванович Спицын (к 100-летию со дня рождения)	575
---	-----

Contents

Vol. 76, No. 3, 2002

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

Anionic Transport in Simple Fluoride Structures <i>N. I. Sorokin</i>	391
---	-----

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Dynamic Errors of Thermokinetic Measurements in Heat Flow Calorimeters <i>V. A. Zabrodin, Yu. R. Kolesov, and L. N. Gal'perin</i>	405
Bifurcations in the T - x Phase Diagrams of Binary Systems in the Condensed State <i>P. P. Fedorov, L. V. Medvedeva, and B. P. Sobolev</i>	410
Thermodynamics of Complex Formation between Dicyclohexyl-18-Crown-6 and Potassium Ions in Water-Propanol Mixtures <i>I. S. Zaitseva, A. P. Rudenko, E. N. Kabakova, and N. V. Bondarev</i>	416
The Thermodynamic Properties of Sodium Uranoborate <i>N. V. Karyakin, N. G. Chernorukov, A. V. Knyazev, O. V. Feoktistova, M. I. Alimzhanov, and M. A. Korneva</i>	420
Estimation of the Thermodynamic Properties of Some Carbon Clusters and Fullerenes <i>G. K. Moiseev and N. A. Vatolin</i>	424
The Standard Enthalpies of Formation of Crystalline L-Asparagine and Its Aqueous Solutions <i>O. Yu. Zelenin, L. A. Kochergina, A. V. Volkov, and D. R. Zakirov</i>	429

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Kinetics of Interaction of Polymethyleneurea with a Dispersion Medium <i>S. A. Kondratov</i>	433
Transformation of n -Hexane on Deposited Iridium and Copper-Iridium Catalysts <i>Z. V. Pskhu, T. V. Yagodovskaya, and V. D. Yagodovskii</i>	437
Low-Temperature Catalytic Oxidation of Hydrogen Sulfide on Transition Metal Complexes Fixed in a Carboxyl-Containing Fiber Matrix <i>E. L. Mizitov, L. E. Gorlenko, G. I. Emel'yanova, A. N. Kharlanov, A. V. Fionov, and V. V. Lunin</i>	442

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Enthalpy Characteristics of Separate Ions in Aqueous-Organic Systems <i>A. V. Kustov</i>	451
Structural Transformations of the Solvation Shell of $[M(H_2O)_6]^{2+}$ ($M = Mg, Ca$) in the Triplet and Singlet States during Hydrogen Elimination and Electron Attachment <i>A. V. Tulub and D. S. Yakovlev</i>	455
Mathematical Modeling of pH-Potentiometric Measurements in Tungsten-Vanadium Solutions <i>G. M. Rozantsev, O. I. Sazonova, and Yu. V. Kholin</i>	459

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

The Determination of the Contact Time between Particles in a Condensed Medium by the Method of Molecular Dynamics <i>E. M. Pestryaev</i>	466
Barrierless Activation of the Hydrogen Molecule by a Complex between Ni-Phthalocyanine and the Ni_2 Cluster <i>V. M. Mamaev, K. V. Ermakov, M. N. Gradoboev, S. Ya. Ishchenko, and D. A. Lemenovskii</i>	471

The Stabilizing Action of Phosphorus and Sulfur Atoms in Arenetricarbonylchromium Complexes with Trivalent Phosphorus Acid Thioesters <i>V. V. Zverev, A. V. Zverev, O. R. Sharapov, V. A. Milyukov, and O. G. Sinyashin</i>	476
Quantum-Chemical <i>Ab Initio</i> Calculations of the Enthalpies of Formation and Hydrogenation of Imines <i>S. L. Khursan</i>	481

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Phase Diagrams of Stratification in Porous Globular Adsorbents <i>Yu. K. Tovbin</i>	488
Computer Simulation of the Adsorption Properties of Methane Depending on the Shape of the Graphite Pore Cross Section <i>A. A. Vanin, E. M. Piotrovskaya, and E. N. Brodskaya</i>	494
A Macromolecule in an Adsorption Layer <i>V. N. Kislenko</i>	500
Behavior of Adsorbed Macromolecules between Two Solid Surfaces <i>V. N. Kislenko</i>	505
Types of Isotope Exchange and the Diffusion of Oxygen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ <i>A. N. Ezin, E. Kh. Kurumchin, V. I. Tsidi'kovskii, and G. K. Vdovin</i>	510
A Description of Adsorption Equilibria for Nitrogen–Oxygen Mixtures on Zeolite NaX in a Wide Range of Composition, Pressure, and Temperature Variations in Terms of the Stoichiometric Adsorption Model <i>V. K. Bel'nov and M. S. Safonov</i>	515
A Study of Mechanochemical Stabilization of Intermediates of Chemical Reactions <i>D. S. Tipikin</i>	518

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Optimization of the Separation of a Mixture of B-Group Vitamins by Submicellar Chromatography on the Basis of the Simplex Method <i>M. D. Rukhadze, G. S. Bezarashvili, Sh. I. Sidamonidze, N. G. Kokiashvili, and T. G. Saradzhishvili</i>	521
--	-----

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Effect of Admixed Radicals on the Electrization of Polymers <i>A. A. Khodyakov and V. V. Gromov</i>	524
Theory of Nonstationary Evaporation of Multicomponent Liquid Mixtures from a Single Capillary <i>V. L. Malyshev and L. A. Uvarova</i>	527
Isotope Effect for the Self-Diffusion in Liquid Lithium and Tin <i>D. K. Belashchenko, R. A. Polyanskii, and R. N. Pavlov</i>	533
Formation of Normal Saturated Carboxylic Acids and Hydrocarbons and Diamond and Graphite Phases during Oxidative and Reductive Disproportionation of Fullerene C_{60} at 7 GPa and 900°C <i>A. N. Pushkin, A. P. Rudenko, A. A. Bezzubov, O. K. Gulish, A. A. Lushov, and O. V. Boltalina</i>	541
Electrical Surface Microrelief of Anodic Oxide Films on Aluminum <i>S. N. Novikov, L. I. Sulakova, and O. V. Korunkova</i>	546
Flicker-Noise Spectroscopy in the Analysis of the Fluctuation Dynamics of the Electric Potential in an Electromembrane System at an Above-Limit Current Density <i>S. F. Timashev, V. V. Grigor'ev, and E. Yu. Budnikov</i>	554

SHORT COMMUNICATIONS

A Study of Small-Angle X-Ray Scattering from Solutions of Fullerene C_{60} in <i>o</i> -Xylene <i>V. V. Golubkov, B. A. Shakhmatkin, N. A. Charykov, and B. M. Aksel'rod</i>	562
--	-----

Thermochemistry of Solution and Ion Association in Aqueous Solutions of Salts of Sc, Y, Lu, Tb, and Er <i>S. S. Utarbaev, Yu. L. Suponitskii, and S. N. Solov'ev</i>	565
Effect of an Electric Field on the Ionic Composition of Aqueous Solutions <i>N. N. Krasikov</i>	567
Deviation from the Zdanowski Rule in the $\text{HAuBr}_4\text{--HClO}_4\text{--H}_2\text{O}$ System at 25°C <i>I. V. Mironov, N. P. Sokolova, and E. V. Makotchenko</i>	569
Electrophysical Properties of the LaCo(M)O_3 (M = Ga, Cr, Fe, Ni) Conductors with a Perovskite-Type Structure <i>L. A. Reznitskii</i>	572
Effect of Reagent Concentrations on the Rate of Perfluoropolyether Polyperoxide Formation <i>V. V. Shapovalov</i>	573

CHRONICLE

Victor Ivanovich Spitsyn (On His Centenary)	575
---	-----

УДК 541.135.4

АНИОННЫЙ ПЕРЕНОС В СТРУКТУРАХ ПРОСТЫХ ФТОРИДОВ

© 2002 г. Н. И. Сорокин

Российская академия наук, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Москва

Поступила в редакцию 28.05.2001 г.

Приведен обзор современного состояния изученности процессов анионного переноса в кристаллах простых фторидов металлов I–IV групп Периодической системы. Проанализирована взаимосвязь анионной проводимости с особенностями образования дефектов и атомного строения кристаллов MF_n ($n = 1\text{--}4$).

Кристаллы с аномально высокой электропроводностью по ионам F^- , достигающей $10^{-1}\text{--}1$ См/см, относятся к важному классу суперионных проводников или твердых электролитов. Хорошо известно, что фтор, являясь химическим элементом с наибольшей электроотрицательностью, преимущественно образует при взаимодействии с металлами I–IV групп соединения с ионным типом химической связи. Это позволяет изучать различные механизмы ионного переноса в структурах простых фторидов MF_n ($n = 1\text{--}4$). Поскольку ион F^- обладает единичным зарядом и сравнительно небольшим радиусом (1.19 Å для координационного числа 6 в системе “кристаллических” ионных радиусов Шеннона [1]), то указанные характеристики способствуют высокой подвижности ионов F^- во многих кристаллах MF_n .

Как правило, ионные кристаллы, в том числе с электропереносом по ионам фтора, являются униполярными проводниками. Согласно существующим представлениям [2–5], ионная проводимость в твердых телах осуществляется подвижными точечными дефектами кристаллической решетки. Появление дефектов приводит к разупорядочению структуры, т.е. к структурным отклонениям от состояния идеальной решетки. В настоящее время существуют большие принципиальные трудности в создании общей теории суперионной проводимости. Поэтому для решения этой задачи используются положения ранее разработанных теорий, описывающих процессы диффузии в твердых телах, ионной проводимости в жидких электролитах, электропереноса электронно-дырочных носителей в полупроводниках. Сделаны попытки объяснить особенности миграции ионов в твердых телах с высокими значениями электропроводности с помощью моделей трансляционных скачков, квазисвободных ионов, кооперативного движения, перколяционного транспорта и др. [3–5]. Следует заметить, что предложенные модели не носят общего характера и описывают лишь ограниченный круг суперионных проводников.

Поскольку ионная проводимость в кристаллах определяется, главным образом, концентрацией носителей заряда и энергией активации их подвижности, то в теоретических исследованиях особое внимание уделялось учету взаимодействий между подвижными дефектами. Попытки учета взаимодействия между дефектами предприняты в теории Дебая–Хюккеля (случай малых концентраций дефектов) [2] и в теории Хубермана–Гуревича (случай больших концентраций) [5]. В общем плане взаимодействия между дефектами ведут к снижению энthalпии образования дефектов ΔH_f (возрастанию концентрации) и/или к снижению энthalпии миграции ΔH_m (возрастанию подвижности), что может открыть возможность формирования суперионного состояния.

Однако далеко не все фтористые соединения являются анионными проводниками. Согласно [6–8], критериями высокой анионной проводимости в неорганических фторидах являются: низкое координационное число атомов фтора, высокая поляризуемость катиона, низкие значения энтропии плавления (ΔS_{fus}), большая концентрация дефектов в анионной подрешетке, образующаяся вследствие отклонения от стехиометрического состава. Изучение фторионного транспорта в простых фторидах имеет принципиальное значение для решения фундаментальных задач физики и химии твердого тела. Простые фториды MF_n являются базисными соединениями в исследованиях физико-химических свойств многокомпонентных фторидных материалов.

В настоящей работе для обсуждения электрофизических свойств простых фторидов проведено разделение их по структурным типам. Реализация структурного типа в конкретных соединениях в значительной мере зависит от соотношения между ионными радиусами катиона и аниона. Основными структурными типами для фтористых соединений MF_n являются [9]: тип NaCl, CaF_2 (флюорита), TiO_2 (рутила), LaF_3 (тисонита), гексагонального

Таблица 1. Кристаллохимические характеристики некоторых MF_n, относящихся к различным структурным типам

MF _n	Структур- ный тип	r _{cat} /r _F	Сингония (I–VI)	Пространст- венная группа	Z	Параметры решетки, Å				
						a	b	c		
LiF	NaCl	0.76	I	Fm3 m	4	4.047				
NaF		0.97				4.64				
KF		1.28				5.347				
MgF ₂	TiO ₂	0.72	II	P4/mnm	2	4.623	3.052			
ZnF ₂		0.74				4.703	3.133			
CaF ₂	CaF ₂	1.06	I	Fm3̄ m	4	5.463				
SrF ₂		1.18				5.800				
BaF ₂		1.31				6.200				
CdF ₂		1.04				5.388				
α-PbF ₂	PbCl ₂	1.20	III	Pmnb	4	3.889	6.428	7.633		
β-PbF ₂	CaF ₂		I	Fm3̄ m	4	5.940				
α-SnF ₂			IV			13.353			4.907	13.786
						β = 103°29				
β-SnF ₂			III			4.989	5.139	8.978		
γ-SnF ₂			II			5.073		8.491		
LaF ₃	LaF ₃	1.092	V	P3̄ c1	6	7.186		7.350		
			VI	P6/mmc	2	4.149		7.350		
CeF ₃		1.078	V	P3̄ c1	6	7.129		7.283		
PrF ₃		1.064	V	P3̄ c1	6	7.078		7.237		
NdF ₃		1.050	V		6	7.030		7.196		
α-SmF ₃	LaF ₃	1.024	V	P3̄ c1	6	6.954		7.118		
β-SmF ₃	β-YF ₃		III	Pnma	4	6.671	7.058	4.403		
α-EuF ₃	LaF ₃	1.013	V	P3̄ c1	6	6.919		7.089		
β-EuF ₃	β-YF ₃		III	Pnma	4	6.619	7.017	4.396		
α-GdF ₃	LaF ₃	1.003	V	P3̄ c1	6	6.883		7.057		
β-GdF ₃	β-YF ₃		III	Pnma	4	6.568	6.982	4.391		
TbF ₃	β-YF ₃	0.992	III	Pnma	4	6.508	6.945	4.387		
DyF ₃		0.981				6.451	6.907	4.386		
HoF ₃		0.763				6.404	6.873	4.378		
α-ErF ₃	α-UO ₃	0.961	VI			4.02		4.14		
β-ErF ₃	β-YF ₃		III	Pnma	4	6.349	6.842	4.382		
α-TmF ₃	α-UO ₃	0.953	VI			4.05		4.17		
β-TmF ₃	β-YF ₃		III	Pnma	4	6.278	6.813	4.409		
α-YbF ₃	α-UO ₃	0.945	VI			4.03		4.16		
β-YbF ₃	β-YF ₃		III	Pnma	4	6.216	6.785	4.431		
α-LuF ₃	α-UO ₃	0.939	VI			4.02		4.15		
β-LuF ₃	β-YF ₃		III	Pnma	4	6.150	6.762	4.468		
α-YF ₃	α-UO ₃	0.974	VI			4.12		4.23		
β-YF ₃	β-YF ₃		III	Pnma	4	6.365	6.857	4.392		
ScF ₃	ReO ₃	0.74	I	Pm3m	1	4.014				
BiF ₃	β-YF ₃	1.101	III	Pnma	4	6.56	7.02	4.84		
InF ₃	VF ₃	0.79	VI	R3̄ c	6	5.410	14.377			
ZrF ₄	ZrF ₄	0.82	IV	C2/c	2					
HfF ₄		0.82								

Примечание. Значения r_{cat} взяты для к.ч. = 8; $r_{\text{F}} = 1.19$ Å для к.ч. = 6 в системе ионных радиусов [1]; I–VI – кубическая, тетрагональная, ромбическая, моноклинная, тригональная, гексагональная сингонии соответственно.

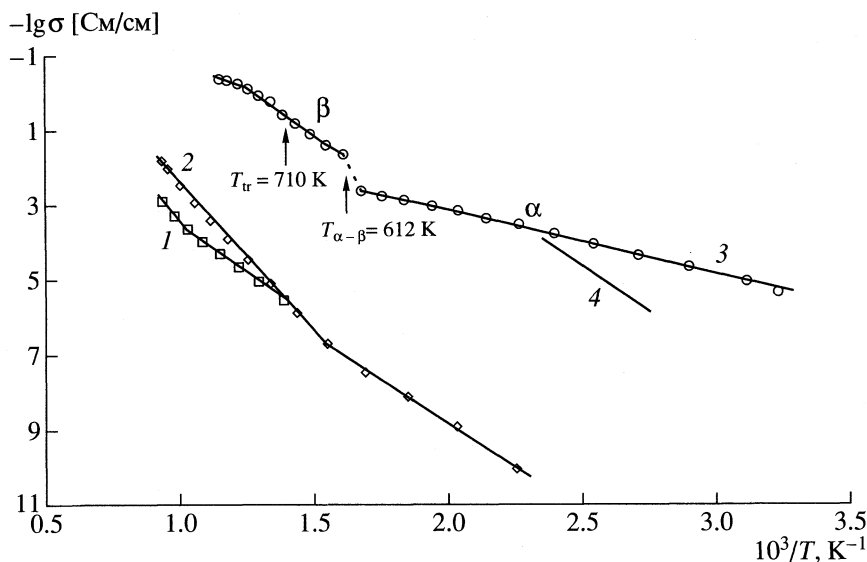


Рис. 1. Ионная проводимость кристаллов MF_2 : 1 – CaF_2 [56], 2 – BaF_2 [54], 3 – PbF_2 [25], 4 – SnF_2 [90].

$\alpha\text{-YF}_3$, ромбического $\beta\text{-YF}_3$, ReO_3 и ZrF_4 . Кристаллохимические и термические характеристики некоторых кристаллов MF_n , относящихся к различным структурным типам, приведены в табл. 1. Среди кристаллических проводников по фтору особо выделяются два класса соединений, которым мы уделим наибольшее внимание в дальнейшем: трифториды редкоземельных элементов со структурой типа тисонита (LaF_3) и фториды щелочноземельных элементов, кадмия и свинца со структурой типа флюорита (CaF_2) [10, 11]. В приведенном обзоре, как правило, будут использоваться современные работы по исследованию ионной проводимости кристаллов MF_n , ссылки на более старые работы можно найти в [7, 8, 12].

СТРУКТУРНЫЙ ТИП NaCl

Основным структурным типом для кристаллов MF является тип NaCl (кубическая сингония, пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Координационное число катиона и аниона равно шести (октаэдр). В структурном типе NaCl кристаллизуются фториды щелочных металлов Li, Na, K, Rb, Cs, а также серебра. Они относятся к типичным ионным кристаллам, для которых высокая ионная проводимость $\sigma \sim 10^{-3}$ См/см достигается только вблизи температуры плавления и изменяется скачком к значениям $\sigma \sim 1$ См/см при плавлении [13]. Собственные дефекты образуются по механизму Шоттки (катионные и анионные вакансии), при этом катионные вакансии обладают более высокой подвижностью, чем фторные. В кристаллах NaF числа переноса ионных носителей $t_{\text{cat}} = 0.86$ –1 и $t_{\text{an}} = 0$ –0.14 при 823–898 K [1]. Таким образом кристаллы MF являются пре-

имущественно катионными проводниками, в которых ионный перенос осуществляется по вакансионному механизму.

СТРУКТУРНЫЙ ТИП TiO_2 (РУТИЛА)

Дифториды MF_2 , где $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ кристаллизуются в структурном типе рутила (тетрагональная сингония, пр. гр. $P4_2/mnm$). Координационное число катиона равно шести (октаэдр), а координационное число фтора – три (треугольник). В тетрагональных MF_2 собственные дефекты образуются во фторной подрешетке по механизму Френкеля [14, 15]. В [15] проведена теоретическая оценка энthalпии активации образования антифренкелевской пары дефектов в кристаллах MnF_2 , которая составляет 1.53 эВ. В отношении электропроводности MF_2 структурного типа рутила также относятся к типичным ионным кристаллам. Например, для кристаллов MgF_2 электропроводность $\sigma = 4 \times 10^{-5}$ См/см при 1073 K, энthalпия активации проводимости $\Delta H = 1.5$ –1.6 эВ, плавление сопровождается скачком ионной проводимости, составляющим несколько порядков [15, 16].

СТРУКТУРНЫЙ ТИП PbCl_2 (КОТУНИТА)

Соединение PbF_2 – диморфно. Низкотемпературная модификация, обозначаемая в литературе по ионному транспорту как $\alpha\text{-PbF}_2$, принадлежит к структурному типу котунита PbCl_2 (ромбическая сингония, пр. гр. $Pmnb$). Координационный полиэдр катиона – тригональная призма с центрированными боковыми гранями (к.ч. = 9). При нагревании ромбическая форма (α) переходит в ку-

Таблица 2. Ионные радиусы катионов (r_{cat} , Å; к. ч. = 8), ширина запрещенной зоны (E_g , эВ), температуры, теплоты и энтропии плавления (T_{fus} , К; ΔH_{fus} , кДж/моль; ΔS_{fus} , Дж/(моль К)) и размытого перехода (T_{tr} , ΔH_{tr} , ΔS_{tr}) для флюоритовых MF_2

M	r_{cat} [1]	E_g [26]	$T_{\text{tr}} \pm 20$	ΔS_{tr}	$T_{\text{fus}} \pm 10$	$\Delta H_{\text{fus}} \pm 0.7$	ΔS_{fus}
Ca	1.26	12.1	1420 [27] 1430 [28]	9.2 [28]	1691 [33]	30.1 [38]	17.7 [38]
Sr	1.40	11.3	1400 [28] 1450 [27] 1470 [29]	17.8 [29]	1723 [28] 1735 [34]	29.7 [38, 39]	17.1 [38]
Ba	1.56	10.6	1230 [28] 1235 [27] 1275 [29, 30]	14.4 [30] 18.8 [29]	1627 [35]	20.9 [39] 22 [38]	13.5 [38]
Cd	1.24		983 [31]		1345 [36]	22.6 [38]	16.8 [38]
Pb	1.43	3.0	705 [28, 32] 711 [30] 718 [18]	5.9 [18] 9.6 [30] 13.4 [29] 16.5 [32]	1095 [37]	12.6 [38]	11.4 [38] 16.4 [32]

Примечание. Для $\beta\text{-PbF}_2$ величина $\Delta H_{\text{tr}} = 4.2\text{--}4.5$ кДж/моль [18].

бическую модификацию типа флюорита (β). Также давления, развивающиеся при растрении кристаллов $\alpha\text{-PbF}_2$, достаточны для их частичного перевода в β -модификацию. Для диморфного PbF_2 существует значительный разброс в опубликованных значениях температуры полиморфного α - β -перехода: 523–683 К, согласно литературным данным, приведенным в [17]. Энтальпия превращения $\alpha\text{-PbF}_2$ в $\beta\text{-PbF}_2$ равна 1.4–1.5 кДж/моль [18]. Термической обратимости $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода не обнаружено. Перевод кубической формы в ромбическую при наложении высокого давления изучался в [19].

В [20] сделано предположение о вакансионном механизме фторионной проводимости в $\alpha\text{-PbF}_2$

($\Delta H_{\alpha} \approx 0.5$ эВ) и об образовании собственных дефектов по механизму Шоттки. Использование метода гетеровалентных добавок (KF , YF_3) позволило экспериментально установить, что в чистой α -модификации в области собственной проводимости действительно доминирует вакансионный механизм переноса ионов F^- , но собственные дефекты образуются по механизму Френкеля [21]. Полученные различными авторами на керамических образцах значения σ при 400 К находятся в интервале 1×10^{-6} – 2.5×10^{-6} См/см [19–23], а величина энергии миграции вакансий V_{F} и междоузельных ионов F_i составляет 0.33–0.38 эВ [21, 22] и 0.50 эВ [21] соответственно. В [24] на выращенных методом гидротермального синтеза монокристаллах $\alpha\text{-PbF}_2$ обнаружена анизотропия ионной проводимости вдоль кристаллографических осей a и c : $\sigma_{\parallel a}/\sigma_{\parallel c} = 3\text{--}6$ при 300–400 К, $\Delta H_{\parallel a} = 0.36$ эВ, $\Delta H_{\parallel c} = 0.31$ эВ. В [25] проведены высокотемпературные измерения этих же монокристаллов с фиксацией морфотропного α - β -перехода (рис. 1).

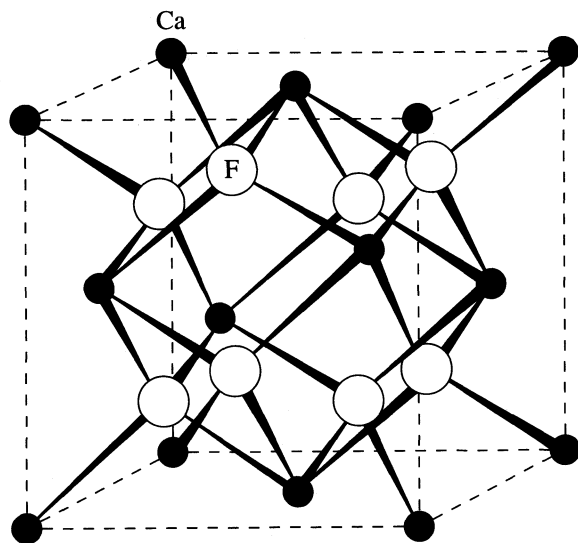


Рис. 2. Структура флюорита CaF_2 .

СТРУКТУРНЫЙ ТИП CaF_2 (ФЛЮОРИТА)

Дифториды MF_2 , где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}, \text{Yb}^{2+}, \text{Hg}$, и высокотемпературная модификация $\beta\text{-PbF}_2$ кристаллизуются в структурном типе флюорита (кубическая сингония, пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Фрагмент структуры флюорита CaF_2 показан на рис. 2. Координационное число катиона равно восьми (куб), а координационное число фтора – четырем (тетраэдр). В структурном типе флюорита катионы расположены по закону кубической плотнейшей упаковки. Все тетраэдрические пустоты в этой упаковке заняты анионами, а октаэдрические пустоты остаются свободными. По-

Таблица 3. Параметры, характеризующие процессы образования и миграции собственных дефектов во флюоритовых MF₂

M	ΔH_{AF}	ΔH_m^{int}	ΔH_m^{vac}	$T = 500 \text{ K}$		
	эВ			$n_{AF}, \text{см}^{-3}$	$\mu_{int}, \text{см}^2/\text{сВ}$	$\mu_{vac}, \text{см}^2/\text{сВ}$
Ca	2.2–2.8 [67]	0.53–1.64 [67]	0.52–0.87 [67]	1×10^{12} [47]	4×10^{-8} [47]	–
	2.45–2.7 [47, 68]	0.79–0.92 [47, 68, 70]	0.39–0.51 [47, 68]			
	2.75 [69]	0.91 [69]				
Sr	1.7–2.3 [67]	0.71–1.0 [67]	0.94–1.0 [67]	3×10^{13} [50]	9×10^{-9} [50]	1×10^{-7} [50]
	2.05–2.7 [50, 53]	0.74–0.95 [50, 53, 70]	0.70 [50]			
	2.38 [69]	0.80 [69]	0.43 [69]			
Ba	1.9 [67]	0.62–0.79 [67]	0.56 [67]	2×10^{15} [71]	6×10^{-7} [51] 9×10^{-8} [52]	2×10^{-7} [51] 5×10^{-7} [52]
	1.81–1.83 [51, 52]	0.72–0.79 [51, 52, 70]	0.59–0.61 [51, 52]			
	1.98 [69]	0.72 [69]	0.46 [69]			
Cd	2.1–2.8 [67]	~1 [67]	0.39–0.51 [67]	–	–	–
Pb	0.89 [59]	0.62 [21, 60]	0.18 [21]	6×10^{18} [59]	1×10^{-4} [59]	5×10^{-4} [59]
			0.23 [59]			

сколько степень заполнения пространства во флюоритовых MF₂ составляет ~50–60%, то “идеальная” плотнейшая упаковка катионов, для которой степень заполнения пространства равна 74.05%, не реализуется. Структуру CaF₂ можно также представить в виде соединенных по ребрам анионных кубов F₈ со стороной, равной половине параметра элементарной ячейки, которые центрированы катионами в шахматном порядке. Некоторые физико-химические характеристики флюоритовых MF₂ даны в табл. 2.

К настоящему времени надежно установлено [12, 40, 41], что кристаллы MF₂ (M = Ca, Sr, Ba, Cd) и β -PbF₂ со структурой типа флюорита являются ионными проводниками, причем электропроводность этих соединений обусловлена ионами F[–] (рис. 1). В монокристаллах CaF₂ и BaF₂ числа переноса по катионам $t_{cat} \sim 10^{-6}$ при 1200 K [40, 42]. Экспериментальному изучению ионной проводимости в номинально чистых и слабо легированных различными примесями флюоритовых кристаллах MF₂ посвящено большое число работ, например: CaF₂, SrF₂, BaF₂ [16, 40–56], β -PbF₂ [19, 21, 32, 41, 57–62], CdF₂ [63, 64], EuF₂ [65], HgF₂ [66]. Дифториды свинца и ртути выделяются среди других MF₂ тем, что обладают высокими значениями электропроводности по фтору при сравнительно умеренных температурах: $\sigma \sim 1 \times 10^{-5}$ См/см [59] при 400 K для β -PbF₂ ($T_{fus} = 1098$ K) и $\sigma \sim 1 \times 10^{-3}$ См/см [66] при 423 K для HgF₂ ($T_{fus} = 918$ K).

В условиях термодинамического равновесия во флюоритовой решетке возникают собственные анионные дефекты по механизму Френкеля – антифренкелевские пары F_i и V_F. Специальное легирование кристаллов MF₂ известными приме-

сями позволяет контролировать электрофизические свойства анионных дефектов в несобственной области проводимости, например: междоузельных F_i при замещениях M²⁺ → R³⁺ и M²⁺ → R⁴⁺ или вакансий V_F при замещениях M²⁺ → M⁺ и F[–] → O^{2–}. Детальная совместная обработка результатов измерений температурных зависимостей ионной проводимости в “чистых” и легированных кристаллах позволяет более надежно определять параметры, характеризующие транспортные свойства флюоритовых соединений MF₂. В табл. 3 приводятся параметры, характеризующие процессы образования и миграции собственных дефектов во флюоритовых MF₂. Видно, что целый ряд параметров ионного переноса, по данным из разных источников, варьирует в значительной степени. Отметим, что в неконтролируемых условиях эксперимента при нагревании флюоритовые MF₂ реагируют с парами воды, подвергаясь пирогидализу MF₂ + H₂O → MO + 2HF, который в сильной степени оказывает влияние как на величину проводимости, так и на поведение кривых электропроводности. Пирогидализ идет легче у кристаллов PbF₂ и CdF₂, чем у кристаллов CaF₂, SrF₂ и BaF₂. Для PbF₂ реакция пирогидализа уже заметна, начиная с 673 K, и промежуточным продуктом является оксофторид Pb₂O₂F₂ [9].

За несколько сотен градусов до плавления T_{fus} во флюоритовых MF₂ отмечалось изменение температурного поведения электропроводности [41, 48]. Наблюдаемый эффект характеризует размытый, так называемый Фарадеевский, переход и связан с процессом позиционного разупорядочения анионной подрешетки (см. рис. 1, β -PbF₂). Размы-

тый переход сопровождается широкой аномалией теплоемкости с максимумом при температуре T_{tr} ; значения T_{tr} указаны в табл. 2. При размытом фазовом переходе флюоритовые MF_2 переходят в структурно-разупорядоченное состояние со значительным уменьшением энтальпии активации процесса электропроводности, при этом они сохраняют пространственную группу симметрии $Fm\bar{3}m$ [58, 72–74]. Фазовый переход во флюоритовых MF_2 рассматривается как переход от нормальной решетки к разупорядоченному состоянию, в котором анионы F^- распределены между нормальными и междоузельными позициями.

Выше температуры фазового перехода MF_2 со структурой флюорита обладают суперионной проводимостью, которая достигает величин ~ 1 См/см [41, 48, 75], что сравнимо с $\sigma = 1\text{--}5$ См/см [16] в ионных расплавах этих соединений. Энтальпия активации проводимости составляет ~ 0.5 эВ [41, 76] для CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и 0.2 эВ [54, 77] для PbF_2 . Таким образом, высокотемпературными разупорядоченные формы MF_2 являются фторпроводящими твердыми электролитами.

В [6] отмечено, что при суперионном фазовом переходе наблюдается значительное увеличение энтропии ΔS_{tr} , которое сравнимо с энтропией плавления ΔS_{fus} для этих соединений. Подобный эффект наблюдается для твердых электролитов флюоритового типа (табл. 2). Близость значений изменения энтропии при фазовом переходе и плавлении позволила сделать заключение [29, 48, 78, 79], что механизм структурного разупорядочения фторной подрешетки флюоритовых MF_2 , приводящий к суперионной проводимости, связан с раздельным плавлением атомных подрешеток кристалла. Сначала происходит плавление анионной (фторной) подрешетки при $T = T_{tr}$, а затем — катионной при $T = T_{fus}$. Однако вся совокупность результатов экспериментов по электропроводности [41], теплоемкости [30], рассеянию света [80] и теоретических расчетов [81–84] указывает на неприменимость модели расплавленной анионной подрешетки. Согласно [41, 81, 85, 86], концентрация собственных дефектов, участвующих в ионном переносе во флюоритовых кристаллах при $T > T_{tr}$, составляет менее 10–40% от количества ионов фтора в MF_2 , а не 100%, как должно быть в случае расплава. Микроскопические модели переноса электрических зарядов в суперионном состоянии для флюоритовых кристаллов MF_2 детально не установлены.

СТРУКТУРА SnF_2

SnF_2 имеет три структурные формы [87, 88]: моноклинную α - SnF_2 , ромбическую β - SnF_2 и тетрагональную γ - SnF_2 (табл. 1). Схема полиморфных превращений в SnF_2 [89] имеет вид: α - $SnF_2 \rightarrow$

$\rightarrow \gamma$ - $SnF_2 \rightarrow$ расплав ($T_{\alpha-\gamma} = 423$ К, $T_{fus} = 488$ К) и расплав $\rightarrow \gamma$ - $SnF_2 \rightarrow \beta$ - $SnF_2 \rightarrow \alpha$ - SnF_2 ($T_{\gamma-\beta} = 340$ К). В стандартных условиях устойчивой является α -форма SnF_2 ; β - и γ -формы метастабильны и достаточно небольшого давления для их перевода в α - SnF_2 . Структура моноклинной α - SnF_2 относится к ионно-молекулярному типу, в основе которой лежат тетрамеры Sn_4F_8 , соединенные между собой слабыми ионными связями $Sn-F$. В [87] отмечена топологическая связь атомного строения α - SnF_2 со структурой типа рутила TiO_2 .

Электропроводность кристаллов α - SnF_2 имеет ионную природу (униполярный проводник по ионам F^-). По величине электропроводности кристаллы α - SnF_2 близки к ионному проводнику β - PbF_2 (рис. 1). При α - γ -переходе ионная проводимость γ -формы по сравнению с α -формой несколько падает и выше 443 К основной вклад в электрофизические свойства γ - SnF_2 вносят уже процессы переноса электронных носителей [87, 90]. Достаточно хорошие электролитические свойства SnF_2 коррелируют с такими признаками высокой ионной проводимости во фторидах, как высокая поляризуемость катионов (Sn^{2+}), небольшая координация ионов F^- и небольшая энтропия плавления [12, 91].

СТРУКТУРНЫЙ ТИП LaF_3 (ТИСОНИТА)

Особое место среди простых фторидов занимают трифториды редкоземельных элементов RF_3 ($R = La-Lu, Y, Sc$). Для гомологического ряда соединений RF_3 , вдоль которого благодаря лантаноидному сжатию ионные радиусы катионов R^{3+} уменьшаются от La до Lu и далее к Sc , происходит смена типов структур RF_3 в последовательности (морфотропия): тип тисонита (LaF_3) $\rightarrow$ тип β - $YF_3 \rightarrow$ тип α - $YF_3 \rightarrow$ тип ReO_3 . Отметим, что образующийся в природных условиях минерал тисонит является твердым раствором трифторидов редкоземельных элементов с преобладанием LaF_3 и CeF_3 . Последовательность изменения структурных типов в ряду RF_3 с ростом атомного номера редкоземельного элемента (с уменьшением ионного радиуса) отражает тенденцию к снижению координационного числа ионов R^{3+} от La (к.ч. = 11) к Lu (к.ч. = 9) и далее к Sc (к.ч. = 6).

К структурному типу тисонита LaF_3 относятся кристаллы RF_3 с $R = La, Ce, Pr$ и Nd , которые во всем интервале температур от $\sim 20^\circ C$ до плавления сохраняют свою структуру, а также высокотемпературные модификации α - RF_3 с $R = Sm, Eu$ и Gd . У последних RF_3 также образуются низкотемпературные ромбические модификации типа β - YF_3 (рассмотрены ниже). Морфотропные переходы ромбических RF_3 в тисонитовые сопровождаются незначительными тепловыми эффектами (табл. 4), связанными с небольшими подвижками в их структуре. Тисонитовые α - RF_3 ($R = Sm-Gd$) не закаляются и их не удается исследовать при

Таблица 4. Температуры, теплоты и энтропии плавления (T_{fus} , К; ΔH_{fus} , кДж/моль; ΔS_{fus} , Дж/(моль К)) и полиморфных превращений (T_{tr} , ΔH_{tr} , ΔS_{tr}) для трифторидов редкоземельных элементов (RF_3)

<i>R</i>	$T_{\text{tr}} \pm 10$	$\Delta H_{\text{tr}} \pm 0.4$	$\Delta S_{\text{tr}} \pm 0.1$	$T_{\text{fus}} \pm 10$	$\Delta H_{\text{fus}} \pm 0.4$	$\Delta S_{\text{fus}} \pm 0.1$
La	—	—	—	1773	50.2	6.8
Ce	—	—	—	1709	58.6	8.2
Pr	—	—	—	1674	57.3	8.2
Nd	—	—	—	1651	54.8	7.9
Sm	753	2.1	0.6	1582	52.3	8.0
Eu	1125	6.7	1.7	1531	48.1	7.5
Gd	1338	5.9	1.1	1508	52.3	8.3
Tb	—	—	—	1455	58.6	9.7
Dy	—	—	—	1433	58.6	9.8
Ho	—	—	—	1420	56.5	9.5
Er	1392	29.7	5.1	1420	27.6	4.6
Tm	1322	30.1	5.5	1431	28.9	4.8
Yb	1259	24.7	4.7	1445	29.7	5.0
Lu	1216	25.1	4.9	1453	30.1	5.0
Y	1355	32.6	5.7	1435	28.0	4.7
Sc	—	—	—	1825	62.8	8.2

низких температурах. Поэтому, например, значения параметров элементарных ячеек высокотемпературных тисонитовых форм $\alpha\text{-RF}_3$ были получены экстраполяцией зависимостей этих величин от состава тисонитовых твердых растворов через двухфазную область [92].

В настоящее время известны две формы тисонитовой структуры: тригональная форма с пр. гр. $P\bar{3}c1$ и “большой” ячейкой (число структурных единиц $Z = 6$) и гексагональная форма с пр. гр. $P6_3/mmc$ и “малой” ячейкой ($Z = 2$). Энергетическая близость обеих тисонитовых модификаций приводит к тому, что даже небольшие изменения в параметрах состояния (температуры, давления) и/или химического состава могут повлечь за собой изменение симметрии кристаллов RF_3 . По данным термического анализа для тисонитовых RF_3 ($R = \text{La-Eu}$) обнаружен фазовый переход II-го рода, который трактуется как переход от низкотемпературной тригональной формы с пр. гр. $P\bar{3}c1$ к высокотемпературной гексагональной форме с пр. гр. $P6_3/mmc$ [93]. При этом дифрактограммы закаленных и отожженных трифторидов подтверждают термические данные. На закаленных от 1500 К образцах сверхструктурные рефлексy, относящиеся к “большой” ячейке, отсутствуют. На отожженных при низких температурах образцах они присутствуют. Имеются экспериментальные факты, подтверждающие легкость перехода от одной тисонитовой модификации к другой и их возможном сосуществовании в неравновесных образцах. По данным дифракции электронов [94]

в образцах LaF_3 , подвергнутых длительному отжигу в атмосфере HF при 1200 К, присутствовали обе тисонитовые формы. Это, по-видимому, связано с необычно высокой подвижностью ионов F- даже при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$.

В гексагональной модификации структуры LaF_3 (пр. гр. $P6_3/mmc$) положения атомов в элементарной ячейке: четыре атома F₁ в 4f-позициях, два атома F₂ в 2b-позициях и два атома La в 2c-позициях. Перпендикулярно оси *c* (вдоль направления [0001]) выделяются слои, состоящие из различных атомов (рис. 3). Чисто фторные слои из атомов F₁, распределенных по вершинам правильных шестиугольников, располагаются в базисной плоскости и на высоте $z = 0.5$ вдоль оси *c*. Другой тип слоя состоит из чередующихся атомов F₂ и La, которые также образуют двухмерную гексагональную сетку.

Смешанные слои помещаются на высоте $z = 0.25$ и 0.75 вдоль оси *c*. Взаимное расположение фторного и смешанного слоев следующее: центры правильных шестиугольников фторного слоя находятся над и под атомами фтора F₂ смешанного слоя. Анион F₁ окружен четырьмя катионами La, расположенными по тетраэдру, анион F₂ – тремя катионами La, располагающимися по треугольнику в плоскости смешанного слоя. Координация катионов в гексагональной форме тисонита равна 11, а координационным полиэдром является трехгранная призма, грани которой центрированы атомами фтора, выходящими из граничных плоскостей.

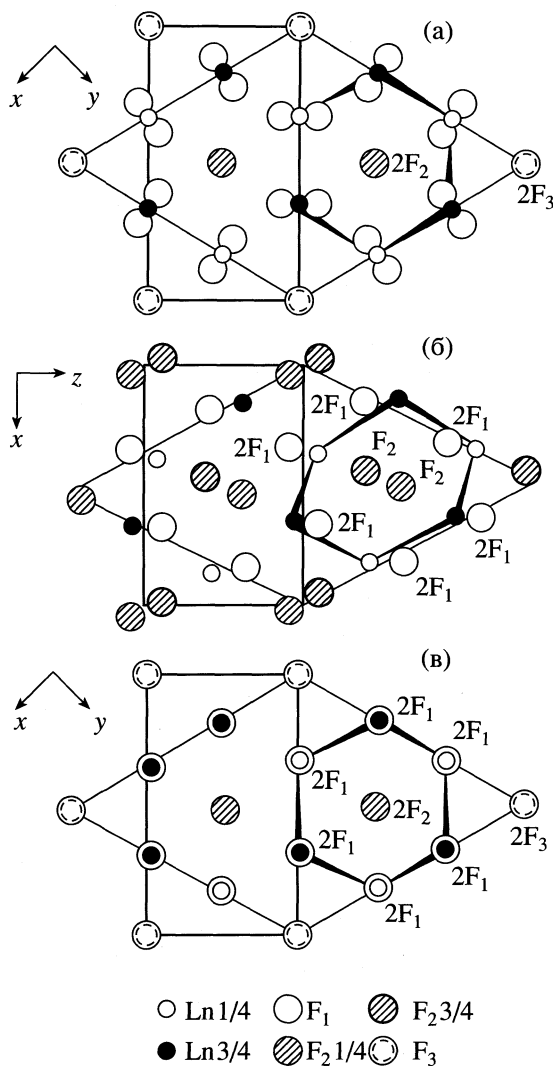


Рис. 3. Проекция тригональной модификации LaF_3 (а), ромбической модификации $\beta\text{-YF}_3$ (б) и гексагональной модификации LaF_3 (в) [95].

В тригональной модификации структуры LaF_3 (пр. гр. $P\bar{3}c1$) положения атомов в элементарной ячейке: 12 атомов F_1 в $12g$ -позициях, четыре атома F_2 в $4d$ -позициях, два атома F_3 в $2a$ -позициях и шесть атомов La в $6f$ -позициях. Сравнивая обе тисонитовые модификации (рис. 3), можно видеть, что переход к тригональной ячейке сопровождается расщеплением позиции $\text{F}_2(2b)$ гексагональной ячейки на две позиции $\text{F}_2(4d)$ и $\text{F}_3(2a)$ и смещением атомов фтора из позиции $\text{F}_1(4f)$ в позицию $\text{F}_1(12g)$. Слоистый характер структуры, по-прежнему, сохраняется, но слои теперь являются гофрированными. Координационный полиэдр $\text{P}3\bar{2}$ – 11-вершинник, представляющий собой искаженную тригональную призму, тройная ось которой направлена вдоль оси c . Все пять граней тригональной призмы центрированы расположенными

над их плоскостями атомами фтора, которые являются вершинами трех тетрагональных и двух тригональных пирамид. В кристаллах LaF_3 разброс межатомных расстояний $\text{La}-\text{F}$ в координационном полиэдре лантана составляет 2.4–3.0 Å [96].

В нейтроно- и рентгенографических исследованиях [97–100] обнаружено, что кристаллы LaF_3 , PrF_3 и NdF_3 состоят из микродвойников, располагающихся по мерздрическому закону. Микродвойникование является дополнительным фактором, влияющим на симметрию тисонитовых кристаллов. Соотношение объемов микродвойников разной ориентации определяет лауэвскую симметрию тисонитовых кристаллов: $6/mmm$ при равенстве объемов двойников, $3m1$ в противоположном случае. Однако следует отметить, что вышеизложенные представления о двух формах тисонитовой структуры нуждаются в дальнейших экспериментальных подтверждениях.

Впервые anomalously высокая подвижность ионов F^- в кристаллах LaF_3 обнаружена методом ЯМР ^{19}F в [101–103], а высокая ионная проводимость, достигающая $\sigma \sim 10^{-7}$ См/см уже при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ исследована в [104]. В области ниже 360 К энергия активации миграции ионов F^- равна 0.46 эВ (кондуктометрический метод) и 0.43 эВ (метод ЯМР ^{19}F). Исследования чисел переноса ($t_{\text{F}} \approx 1$) и подвижности ионов F^- убедительно доказали, что проводимость кристаллов LaF_3 имеет анионную природу. В отношении электронных свойств кристаллы LaF_3 относятся к широкозонным изоляторам с шириной запрещенной зоны $E_g = 9.7$ эВ [105].

В дальнейшем особенности ионного транспорта в кристаллах LaF_3 и CeF_3 многократно исследовали кондуктометрическим методом [10, 11, 106–113], методом ЯМР ^{19}F [106, 110, 114–119] и методом термостимулированной деполяризации [120, 121]. Полученные данные свидетельствуют о сложном и меняющемся с температурой механизме движения ионов F^- в структуре тисонита. Температурная зависимость анионной проводимости для монокристаллов LaF_3 имеет изломы при $T_{c1} \approx 415\text{--}450$ К и $T_{c2} \approx 710\text{--}715$ К [107, 110, 113] (рис. 4). Объяснение сложной температурной зависимости электропроводности для тисонитовых RF_3 стало возможным на основании изучения температурной зависимости спектров ЯМР ^{19}F в сочетании с данными о кристаллическом строении. По данным структурных исследований [122, 123] в решетке LaF_3 имеется благоприятный путь диффузии анионов F^- вдоль оси c . Однако измерения электропроводности вдоль и поперек оси c в монокристаллах LaF_3 [10, 104, 108–110] показали отсутствие анизотропии проводимости при $T > T_{c1}$ и лишь ее незначительную величину при $T < T_{c1}$: $\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c} \approx 2$ при 300 К.

В исследованиях методом ЯМР ^{19}F в области $T < T_{c1}$ наблюдаются, как правило, две фторные линии: узкая и широкая. Существование двух резонансов соответствует двум динамически неэквивалентным типам ионов F^- в кристаллах LaF_3 . Несмотря на то, что тригональная модификация LaF_3 имеет три структурно-неэквивалентных типа фтора F_1 (в $12g$ -позициях), F_2 (в $4d$ -позициях) и F_3 (в $2a$ -позициях), атомы фтора F_2 и F_3 практически не различимы в спектрах ЯМР: при их обсуждении рассматривается комбинированная подсистема атомов фтора $\text{F}_{2,3}$. Узкая линия отражает подвижность ионов F^- в одной из фторных подсистем ($\text{F}_1, \text{F}_{2,3}$). С ростом температуры широкая линия также начинает сужаться, что свидетельствует о дополнительном вкладе в ионный перенос ионов F^- второго типа. При $T > T_{c1}$ в анионном переносе участвует вся фторная система полностью. Имеются противоречивые сведения о том, в каких структурных позициях начинается движение ионов F^- в кристаллах LaF_3 . Одни авторы [102, 114, 117, 118] считают, что сначала миграция ионов F^- происходит по позициям $12g$ -позициям, а другие [103, 110, 115, 116] – по $4d$ - и $2a$ -позициям. Недавно [119] предприняты попытки раздельного определения динамических свойств ионов F^- в $4d$ - и $2a$ -позициях.

Авторы [107] обратили внимание на полное совпадение полученных энергий активации проводимости с энергиями миграции ионов F^- , рассчитанными из измерений ^{19}F ЯМР для изученных кристаллов LaF_3 . Это свидетельствует, что в их экспериментах вся исследуемая кривая проводимости, включающая области T_{c1} и T_{c2} , вплоть до максимальной температуры 950 К соответствовала несобственной области. Авторы [108] пришли к выводу, что в изученном ими номинально чистом кристалле LaF_3 присутствовали “примесные” вакансии V_F (энтальпия их миграции 0.48 эВ), и их концентрация составляла 675 ppm ($\approx 0.07\%$). Участки $T < T_{c1}$ и $T_{c1} < T < T_{c2}$ на температурной зависимости проводимости соответствовали различным механизмам несобственной проводимости, обусловленной наличием неконтролируемых примесей в исследуемых кристаллах LaF_3 . Такими примесями могут служить ионы кислорода или двухвалентных катионов, например свинца (небольшое количество PbF_2 используют в качестве технологической добавки в процессе роста). Изменение механизма ионной проводимости, соответствующее первому излому на кривой $\sigma(T)$ при T_{c1} связывают с процессом обмена “примесными” вакансиями V_F между фторными подсистемами F_1 и $\text{F}_{2,3}$ [111, 117]. В свою очередь второй излом на кривой $\sigma(T)$ при T_{c2} обусловлен переходом к области собственной проводимости.

В [8, 124] было высказано предположение, что собственные дефекты в кристаллах LaF_3 образуются по механизму Френкеля. Но более вероят-

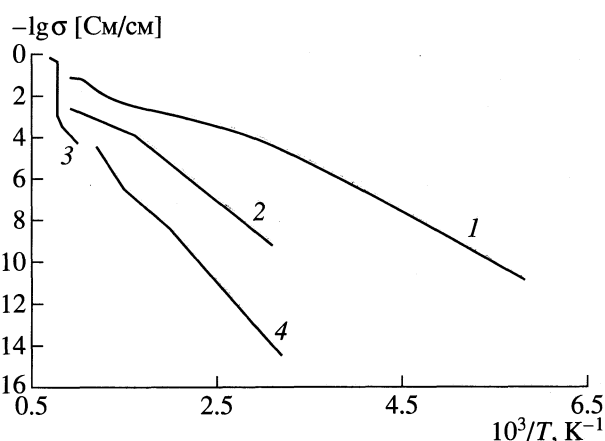


Рис. 4. Анионная проводимость трифторидов редкоземельных элементов: 1 – LaF_3 [113], 2 – HoF_3 [133], 3 – YF_3 [13], 4 – ScF_3 [138].

но, и это подтверждают данные по термическому расширению (при нагреве объем кристалла изменяется быстрее, чем параметры решетки), собственные дефекты в тисонитовой структуре возникают в соответствии с механизмом Шоттки [12, 104, 125, 126]. Из экспериментальных данных [106, 110] можно оценить энтальпию образования дефектов Шоттки в кристаллах LaF_3 : $\Delta H_f = 2.1\text{--}2.3$ эВ. В [127] были проведены измерения теплоемкости C_p монокристаллов LaF_3 методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Перед измерениями теплоемкости некоторые кристаллы LaF_3 отжигались в течение 10 ч при 700 К (атмосфера отжига не указана). На температурной зависимости C_p для отожженных образцов наблюдалась аномалия при температуре 263 К, которую авторы [127] связали с суперионным фазовым переходом. Этот переход имеет скрытую теплоту плавления 0.93 кДж/моль и изменение энтропии 3.54 Дж/(моль К). Но в этом исследовании в неотожженных кристаллах LaF_3 пик теплоемкости не наблюдался, что, по нашему мнению, может свидетельствовать о возможном частичном пиролизе отожженных образцов. Позднее в [125, 126] методом высокотемпературного рассеяния света и измерениями высокотемпературной ионной проводимости [113] показано, что в кристаллах LaF_3 и CeF_3 , по-видимому, наблюдается размытый фазовый переход в суперионное состояние при $T_{tr} \sim 1100$ К.

В случае одинаковой координации мобильных ионов F^- потенциальный барьер между анионными позициями зависит от природы катионов, образующих жесткую решетку RF_3 . Согласно [8, 128], значения анионной проводимости номинально чистых тисонитовых трифторидов убывают в ряду $\text{CeF}_3\text{--LaF}_3\text{--PrF}_3\text{--NdF}_3$.

СТРУКТУРНЫЙ ТИП β -YF₃

К структурному типу β -YF₃ (ромбическая сингония, пр. гр. *Pnma* [129]) относятся соединения RF₃ с R = Tb, Dy и Ho, которые кристаллизуются из расплава в этой структурной форме, и две группы низкотемпературных модификаций β -RF₃ с R = Sm, Eu и Gd и β -RF₃ с R = Er, Tm, Yb, Lu, Y. Первая группа включает диморфные RF₃ с R = Sm, Eu и Gd, у которых морфотропные переходы ромбических β -RF₃ в тисонитовые α -RF₃ сопровождаются незначительными тепловыми эффектами, связанными с небольшими подвижками в их структуре. Вторая группа объединяет диморфные RF₃ с R = Er, Tm, Yb, Lu, Y, у которых низкотемпературные модификации сохраняют структурный тип ромбического β -YF₃, а высокотемпературные формы изоструктурны α -YF₃ (α -UO₃). Большие тепловые эффекты полиморфных переходов у трифторидов иттрия и тяжелых редкоземельных элементов от типа α -YF₃ к β -YF₃ свидетельствуют о их реконструктивном характере, при этом энтропия твердофазного перехода сравнима с энтропией плавления (табл. 4). Для чистых трифторидов высокотемпературные модификации типа α -YF₃ не закаляются.

В структуре β -YF₃ положения атомов в элементарной ячейке: четыре атома F₁ в 4с-позициях, восемь атомов F₂ в 8d-позициях и четыре атома R в 4с-позициях. Координационное число иона Y³⁺ в структуре β -YF₃ равно 9. Координационный полиэдр иттрия – 9-вершинник, представляющий собой комбинацию тригональной призмы и трех атомов фтора, которые центрируют ее боковые грани, располагаясь над их плоскостью. Разброс межатомных расстояний Y–F в координационном полиэдре иттрия составляет 2.3–2.6 Å [129].

Основным структурным звеном в типе β -YF₃ является тригональная призма, построенная из анионов F[–] вокруг катиона Y³⁺. Эти призмы, соединяясь по ребрам, формируют протяженные вдоль оси *a* цепи, которые соединяются через вершины призм в трехмерный каркас. К трем боковым (квадратным) граням призмы примыкают пустые (не содержащие катионов) октаэдры и тетраэдры. Последние образуют каналы вдоль оси *c*.

К структурному типу β -YF₃ также принадлежит BiF₃, который до плавления ($T_{\text{fus}} = 1030$ K) не претерпевает фазовых переходов. Координация Bi может быть описана с помощью слегка искаженной тетрагональной антипризмы (к. ч. = 8). Трифторид висмута характеризуется высоким давлением пара и легко гидролизует. Ромбическая структура BiF₃ превращается в структуру тисонита в присутствии небольших количеств кислорода [130].

Остановимся несколько подробнее на кристаллохимической близости LaF₃ и β -YF₃ [95], которые являются наиболее распространенными

структурными типами трифторидов редкоземельных элементов. Для ромбических модификаций трифторидов значения *a/c* составляют 1.515, 1.465 и 1.374 у SmF₃, HoF₃ и LuF₃ соответственно. Для гексагональной структуры тисонитовых RF₃ отношение параметров выделенной ячейки $a/c = \sqrt{3} = 1.732$. В основе координационных полиэдров редкоземельных катионов структурных типов LaF₃ и β -YF₃ лежит тригональная призма. Как уже указывалось, трансформация гексагональной формы в тригональную связана единственно со смещениями анионов F[–] в одной плоскости. В противоположность этому, переход к ромбической модификации типа β -YF₃ происходит за счет смещений анионов F[–] и катионов Y³⁺ (рис. 3). Исчезновение шестерных и тройных осей симметрии понижает сингонию до ромбической.

В исследованиях поликристаллического SmF₃ не обнаружено влияния полиморфного перехода на ширину спектральной линии в спектрах ЯМР ¹⁹F [131]. Это свидетельствует о близости механизмов ионного переноса в тисонитовой и ромбической формах трифторида самария. Энергия активации диффузионного движения анионов F[–] в ромбическом β -SmF₃ равна 0.63 эВ. В [13] проведены измерения электропроводности (на частоте 10 кГц) трифторидов иттрия и лютеция; в качестве образцов использовались сплавы, полученные закаливанием их расплавов в атмосфере аргона. Для YF₃ и LuF₃ наблюдалось большое увеличение проводимости в области структурного перехода при ~1200–1300 K (рис. 4), но особенности ионного транспорта детально не изучались.

Выращивание монокристаллов ромбической модификации трифторидов редкоземельных элементов осложняется высокотемпературным полиморфизмом, поэтому представляют особый интерес исследования электрофизических свойств, выполненные на монокристаллах TbF₃ [132], HoF₃ [132, 133], ErF₃ [132] и YF₃ [132, 134]. Электропроводность монокристаллов RF₃ со структурой β -YF₃ практически не изменяется от их ориентации, поэтому можно пренебречь анизотропией их ионной проводимости [132–134]. В высокотемпературных (323–1073 K) исследованиях [133] анионного переноса и термической стабильности характеристик электропроводности монокристаллов HoF₃ обнаружено, что в области $T_c \approx 620$ K наблюдается трансформация механизма ионного переноса: $\Delta H_1 = 0.744$ эВ при $T < T_c$ и $\Delta H_2 = 0.43$ эВ при $T > T_c$ (рис. 4). Смена механизма электропроводности, по-видимому, обусловлена интенсивным обменом вакансиями фтора (носителями заряда) между разными анионными подсистемами ромбических RF₃. Проводимость кристаллов HoF₃ достигает 2×10^{-3} См/см при 1073 K.

Таблица 5. Параметры решетки a , b , c (Å) [93], изотермическая (500 К) ионная проводимость σ и низкотемпературная (при $T < T_c$) энтальпия проводимости ΔH для кристаллов RF_3 со структурой типа $\beta\text{-YF}_3$

R	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\sigma_{500\text{ K}} \times 10^{-6}$ См/см	<i>H</i> , эВ	Литература
Gd _{0.5} Y _{0.5}	6.513	6.949	4.384	12	0.71	[135]
				15	0.73	[132]
Gd _{0.3} Er _{0.7}				5	0.70	[135]
				7	0.73	[132]
Tb				12	0.74	[135]
					0.78	[132]
Ho				11	0.64	[135]
				4	0.73	[133]
Er				2	0.77	[132]
				1	0.74	[136]
Y				2–3	0.71	[135]
				2	0.77	[132]
				2	0.70	[134]

В исследованиях [134] неориентированных монокристаллов ромбического $\beta\text{-YF}_3$ найдено, что фторионная проводимость $\sigma = 2 \times 10^{-6}$ См/см при 500 К и энергия активации проводимости в области температур от 225 до 920 К составляет 0.7 эВ. Авторы [134] сделали заключение, что в изученных монокристаллах $\beta\text{-YF}_3$ маловероятным является как собственный механизм электропроводности (поскольку измерения проводились до 225 К), так и чисто примесный механизм проводимости (использовались чистые реактивы и жесткое фторирование в процессе выращивания монокристаллов). По-видимому, в монокристаллах $\beta\text{-YF}_3$ сохранилось замороженным избыточное неравновесное количество дефектов Шоттки, захваченных при росте кристалла из расплава, отжиг которых не успел произойти ни при охлаждении, ни при максимальной температуре проведенных экспериментов. Отжиг дефектов Шоттки предполагает аннигиляцию как анионных, так и катионных вакансий, а последний процесс затруднен из-за низкой подвижности катионов Y^{3+} . В этой модели вся наблюдаемая энтальпия проводимости соответствует энергии миграции ионов F^- . В табл. 5 приведены характеристики анионного транспорта для кристаллов со структурой $\beta\text{-YF}_3$. Наблюдается корреляция возрастания ионной проводимости с увеличением геометрических размеров кристаллической решетки.

СТРУКТУРНЫЙ ТИП ReO_3

Переход от LuF_3 к ScF_3 сопровождается резким уменьшением ионного радиуса катиона. Кристаллы ScF_3 относятся к структурному типу ReO_3 (кубическая сингония, пр. гр. $Pm\bar{3}m$). Катионы Sc^{3+} расположены в вершинах примитивной кубической элементарной ячейки. Координационное

число ионов Sc^{3+} равно шести, а координационный полиэдр – октаэдр. Октаэдры, построенные из анионов фтора, с катионами скандия в центре соединяются в трехмерный каркас по вершинам. Отметим, что в ромбоэдрически искаженном типе ReO_3 кристаллизуются трифториды In, Al и Ga (тип VF_3 , пр. гр. $R\bar{3}c$) [137]. При 655 К образец InF_3 переходит в кубическую модификацию типа ReO_3 . Трифториды скандия и индия характеризуются высоким давлением пара, и они очень легко гидролизуются, особенно InF_3 . Проводимость поликристаллического ScF_3 изучена в [138]. Образец ScF_3 имел низкую ионную проводимость 4×10^{-7} См/см при 673 К (рис. 4).

СТРУКТУРНЫЙ ТИП ZrF_4

Тетрафториды Zr и Hf, а также тетрафториды актиноидов (Th, U) и лантаноидов (Ce, Pr, Tb) кристаллизуются в структурном типе ZrF_4 (моноклинная сингония, пр. гр. $C2/c$). Координационное число катионов – восемь, координационные полиэдры – деформированные архимедовы антипризмы. Каждый ион фтора принадлежит координационным полиэдрам двух катионов. Для всех тетрафторидов этого типа характерны невысокие температуры плавления (<1400 К), высокие давления пара и очень легкий пирогирилиз. Эти свойства в сочетании с радиоактивностью (актиноиды) или неустойчивостью соединений (лантаноиды) сильно затрудняет изучение электрофизических свойств тетрафторидов MF_4 . Большие экспериментальные трудности привели к тому, что надежные данные не известны в настоящее время ни для одного тетрафторида. В [139] исследованы некоторые свойства монокристалла ThF_4 и обнару-

жена низкая величина электропроводности $\sigma \sim 10^{-13}$ См/см при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом сведения о проводимости кристаллов MF_n не носят систематический характер и часто весьма противоречивы. Даже для наиболее изученных флюоритовых MF_2 наблюдается значительный разброс экспериментальных данных, полученных разными исследователями. Электрофизические свойства кристаллов MF_n в сильной степени зависят от условий их получения, термической предыстории и присутствия различного типа примесей. Поэтому остается актуальным вопрос получения кристаллов MF_n высокой степени чистоты. Наряду с этим непосредственно в ходе изучения фторионной проводимости исследователи сталкиваются с большими экспериментальными трудностями, связанными с сильной реакционной способностью неорганических фторидов. Во многих работах меры предосторожности против пирогидролиза фтористых соединений были недостаточны. До сих пор высокотемпературные исследования электропроводности простых фторидов (собственного механизма ионного переноса) практически отсутствуют.

Высокие значения ионной проводимости наблюдаются у фторидов MF_n с большими катионами (рис. 1, 4). При этом тисонитовые RF_3 ($R = \text{La-Nd}$) обладают высокой ионной проводимостью уже при комнатной температуре и достигают суперионного состояния значительно ниже температуры плавления. Однако трифториды редкоземельных металлов более подвержены воздействию паров воды с образованием оксифторидов, чем флюоритовые MF_2 . По этой причине существенно исключение пирогидролиза как во время роста кристаллов RF_3 , так и в процессе их электрофизических измерений.

В настоящее время перед исследователями стоит проблема расширения набора фторидных материалов с аномально высокими значениями анионной проводимости, которые также обладают хорошей химической стойкостью, термической стабильностью и необходимыми технологическими свойствами. Эта проблема решается переходом от однокомпонентных материалов к многокомпонентным. Приоритетное значение имеют исследования ионной проводимости по фтору в кристаллах структурных типов флюорита и тисонита. Эти типы структуры допускают рекордные для химического класса фторидов нарушения стехиометрического состава, обусловленные изоморфным введением катионов различной валентности. Образующиеся при этом структурные дефекты, концентрацией которых можно управлять в широких пределах, варьируя химический состав, обуславливают изменения ионной проводимости

и других структурно-чувствительных физико-химических характеристик материалов. Исследования многокомпонентных фторидных материалов на основе или с участием трифторидов редкоземельных элементов в кристаллической, композитной и стеклообразной формах будут рассмотрены в последующих работах.

Автор благодарит проф. Б.П. Соболева и проф. П.П. Федорова за поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shannon R.D. // Acta crystallogr. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
2. Лидьярд А.В. Ионная проводимость кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 222с.
3. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. 175с.
4. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312с.
5. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Суперионные проводники. Современные проблемы физики. Вып. 86. М.: Наука, 1992. 286 с.
6. O'Keeffe M., Hyde B.G. // Phil. Mag. 1976. V. 33. № 2. P. 219.
7. Reau J.M., Portier J. // Solid Electrolytes / Ed. by P. Hagemuller, W. van Gool. L.; N.Y.: Academic Press, 1978, P. 313.
8. Мурин И.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. № 1. С. 53.
9. Multicomponent Crystals Based on Heavy Metal Fluorides for Radiation Detectors / Ed. by B.P. Sobolev. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 1994. 261p.
10. Nagel L.E., O'Keeffe M. // Fast Ion Transport in Solids, Solid State Batteries and Devices. Ed. by W. van Gool. Amsterdam: North Holland Publ., 1973. P.165.
11. Takahashi T., Iwahara H., Ishikawa T. // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. № 2. P. 280.
12. Inorganic Solid Fluorides: Chemistry and Physics / Ed. by P. Hagemuller. L.; N.Y. Acad. Press, 1985, 628 p.
13. O'Keeffe M. // Sci. 1973. V. 180. № 4092. P. 1276.
14. Park D.S., Nowick A.S. // J. Phys. Chem. Solids. 1976. V. 37. P. 607.
15. Ling S., Nowick A.S., Cormack A.N., Catlow C.R.A. // Applied Phys. A. 1989. V. 49. P. 69.
16. Воронин Б.М., Присяжный В.Д. // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 2. С. 131.
17. Никольская О.К., Демьянец Л.Н. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 9. С. 1180.
18. Volodkovich L.M., Petrov G.S., Vecher R.A., Vecher A.A. // Thermochemica Acta. 1985. V. 88. P. 497.
19. Oberschmidt J., Lazarus D. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. № 12. P. 5823.
20. Kennedy J.H., Miles R., Hunter J. // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. № 11. P. 1441.
21. Liang C.C., Joshi A.V. // Ibid. 1975. V. 122. № 4. P. 466.
22. Мурин И.В., Глумов А.В., Глумов О.В. // Электрохимия. 1979. Т. 15. № 8. С. 1119.

23. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 1. С. 5.
24. Сорокин Н.И., Никольская О.К., Федоров П.П. и др. // Тез. докл. X симп. по химии неорганических фторидов. М.: Диалог-МГУ, 1998. С. 57.
25. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайтер М.В. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 8.
26. Жуков В.П., Зайнуллина В.М. // Там же. 1998. Т. 40. № 11. С. 2019.
27. Белослудов В.Р., Ефремов Р.И., Матизен Э.В. // Там же. 1974. Т. 16. № 5. С. 1311.
28. Hayes W. // Contemp. Phys. 1978. V. 19. № 5. P. 469.
29. Dworkin A.S., Bredig M.A. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 4. P. 1277.
30. Schroter W., Nolting J. // J. de Physique. 1980. V. 41. C.6. № 7. P.20.
31. Manasreh M.O., Pederson D.O. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 2. P. 8153.
32. Derrington C.E., Navrotsky A., O'Keeffe M. // Solid State Comm. 1976. V. 18. P.4 7.
33. Sobolev B.P., Fedorov P.P. // J. Less-Common Metals. 1978. V. 60. № 1. P. 33.
34. Sobolev B.P., Seiranian K.B. // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. № 3. P. 337.
35. Sobolev B.P., Tkachenko N.L. // J. Less-Common Metals. 1982. V. 82. № 2. P. 155.
36. Федоров П.П., Саттарова М.А., Жмурова З.И., Соболев Б.П. // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 1. С. 194.
37. Федоров П.П., Зибров И.П., Тарасова Е.В. и др. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 12. С. 3222.
38. Федоров П.П. // Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИК АН СССР, 1991. 608 с.
39. Ефремова Р.И., Матизен Э.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1970. № 2. С. 3.
40. Ure R. // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. № 6. P. 1363.
41. Chadwick A.V. // Solid State Ionics 1983. V. 8. № 3. P. 209.
42. Hammou A., Duclot M., Levitskii V.A. // J. Phys. 1976. T. 37. № 12. P. 342.
43. Захаров Г.М., Никитинская Т.И., Хапачев А.Г. // ФТТ. 1959. Т. 1. № 5. С. 835.
44. Писаренко В.Ф., Попов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1967. Т. 31. № 12. С. 2052.
45. Barsis E., Taylor A. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 10. P. 4362.
46. Батыгов С.Х., Осико В.В. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 8. С. 2247.
47. Bollmann W., Reimann R. // Phys. Status Solidi. A. 1973. V. 16. № 1. P. 187.
48. Derrington C.E., Lindher A., O'Keeffe M. // J. Solid State Chem. 1975. V. 15. № 2. P. 171.
49. Figueroa D.R., Chadwick A.V., Strange J.H. // J. Phys. C. 1978. V. 11. № 1. P. 55.
50. Bollmann W. // Kristall und Technik. 1980. B. 15. № 2. S. 197.
51. Jacobs P.W.M., Ong S.H. // Crystal Lattice Defects. 1980. V. 8. № 4. P. 177.
52. Bollmann W. // Crystal Research and Technology. 1981. V. 16. № 9. P. 1039.
53. Schoonman J., den Hartog H. W. // Solid State Ionics. 1982. V. 7. № 1. P. 9.
54. Sorokin N.I., Brieter M.W. // Ibid. 1997. V. 99. P. 241.
55. Sorokin N.I., Brieter M.W. // Ibid. 1997. V. 104. P. 325.
56. Sorokin N.I., Brieter M.W. // Ibid. 1999. V. 116. P. 157.
57. Архангельская В.А., Ерофеичев В.Г., Киселева М.Н. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 12. С. 3505.
58. Benz R. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1975. B. 95. S. 25.
59. Bonne R.W., Schoonman J. // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. № 1. P. 28.
60. Raistrick I.D., Ho C., Hu Y.W., Huggins R.A. // J. Electroanal. Chem. 1977. V. 77. № 3. P. 319.
61. Jonsher A. K., Reau J.M. // J. Mater. Sci. 1978. V. 13. P. 563.
62. Мурин И.В., Глумов О.В. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 2. С. 624.
63. Cyris M., Muller P., Teltow J. // J. Phys. 1973. T. 34. № 11, 12. P. 63.
64. Krok F., Bogusz W., Jakubowski W. // Phys. Status Solidi. A. 1980. V. 60. № 1. P. K65.
65. Reddy Y.R., Sirdeshmukh L. // Solid State Commun. 1984. V. 51. № 6. P. 407.
66. Chartier C., Grannec J., Reau J.M., Hagemmuller P. // Mater. Res. Bull. 1982. V. 17. P. 1283.
67. Lidiard A.B. // Crystals with the Fluorite Structure / Ed. by W. Hayes. Oxford: Clarendon Press, 1974. P. 101.
68. Мурин И.В., Глумов А.В., Коваленко А.Л., Рейтеров В.М. // Вестн. ЛГУ. 1981. № 4. С. 91.
69. Catlow C.R.A., Norgett M.J., Ross T.A. // J. Phys. Chem. 1977. V. 10. № 10. P. 1627.
70. Ong S.H., Jacobs P.W.M. // J. Solid State Chem. 1980. V. 32. № 2. P. 193.
71. Bollmann W. // Phys. Status Solidi. A. 1973. V. 18. № 1. P. 313.
72. Achmedzhanov Z.I., Loshmanov A.A., Yamzin I.I. // Solid State Commun. 1978. V. 26. № 2. P. 103.
73. Hutchings M.T., Clausen K., Dickens M.H. et al. // J. Phys. C. 1984. V. 17. № 22. P. 3903.
74. Hull S., Wilson C.C. // J. Solid State Chem. 1992. V. 100. № 1. P. 101.
75. Evangelakis G.A., Pontikis V. // Europhys. Letters. 1989. V. 8. № 7. P. 599.
76. Oberschmidt J., Lazarus D. // Phys. Rev. B. 1980b. V. 21. № 7. P. 2952.
77. Gordon R.E., Strange J.H. // J. Phys. Chem. 1978. V. 11. C.3213.
78. Чеботин В.Н., Цидильковский В.И. // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 5. С. 651.
79. Oberschmidt J. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. № 10. P. 5038.
80. Catlow C.R.A., Comins J.D., Germano F.A. et al. // J. Phys. Chem. 1978. V. 11. № 15. P. 3197.
81. Catlow C.R.A. // Solid State Ionics. 1983. V. 8. № 2. P. 89.
82. Gillan M.J. // J. Phys. Chem. 1986. V. 19. № 19. P. 3517.

83. Vlieg E., den Hartog H.W., Winnink M. // J. Phys. Chem. Solids. 1986. V. 47. № 5. P. 521.
84. Zimmer F., Ballone P., Parrinello M., Maier J. // Solid State Ionics. 2000. V. 127. № 3, 4. P. 277.
85. Schoonman J. // Solid State Ionics. 1980. V. 1. № 1, 2. P. 121.
86. Allnatt A.R., Chadwick A.V., Jacobs P.W. // Proc. Royal Soc. (L.) A. 1987. V. 410. № 1839. P. 385.
87. Denes G., Pannetier J., Lucas J., Le Marouille J.Y. // J. Solid State Chem. 1979. V. 30. № 3. P. 335.
88. Denes G., Pannetier J., Lucas J. // J. Solid State Chem. 1980. V. 33. № 1. P. 1.
89. Denes G. // Mater. Res. Bull. 1980. V. 15. № 6. P. 807.
90. Мурин И.В., Чернов С.В., Власов М.Ю. и др. // Журн. прикл. химии. 1985. № 11. С. 2439.
91. Claudy P., Letoffe J.M., Vilminot S. et al. // J. Fluor. Chem. 1981. V. 18. P. 203.
92. Соболев Б.П., Гарашина Л.Г., Федоров П.П. и др. // Кристаллография. 1973. Т. 18. № 4. С. 751.
93. Greis O., Cadar M.S.R. // Thermochimica Acta. 1985. V. 87. P. 145.
94. Greis O., Bevan D.J.M. // J. Solid State Chem. 1978. V. 24. P. 113.
95. Гарашина Л.С., Соболев Б.П., Александров В.Б., Вишняков Ю.С. // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 2. С. 294.
96. Cheetham A.K., Fender B.E.F., Fuess H., Wright A.F. // Acta Cryst. B. 1976. V. 32. № 1. P. 94.
97. Maximov B., Schulz H. // Ibid. B. 1985. V. 41. P. 88.
98. Zalkin A., Templeton D.H. // Ibid. B. 1985. V. 41. P. 91.
99. Максимов Б.А., Сирота М.И., Галиулин Р.В., Соболев Б.П. // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 2. С. 284.
100. Кондратюк И.П., Лошманов А.А., Мурыдан Л.А. и др. // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 1. С. 105.
101. Lee K., Sher L. // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 14. № 25. P. 1027.
102. Goldman M., Shen L. // Phys. Rev. 1966. V. 144. № 5. P. 321.
103. Лундин А.Г., Габуда С.П., Ливишиц А.И. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 1. С. 357.
104. Sher A., Solomon R., Lee K., Muller M.W. // Phys. Rev. 1966. V. 144. № 2. P. 593.
105. Wiemhofer H.D., Harke S., Vohrer U. // Solid State Ionics. 1990. V. 40, 41. P. 433.
106. Chadwick A.V., Hope D.S., Jaroszkiewicz G., Strange J.H. // Fast Ion Transport in Solids. Ed. by P. Vashishta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy. N.Y.: Elsevier North Holland, 1979. P. 683.
107. Мурин И.В., Глумов О.В., Амелин Ю.В. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 7. С. 1474.
108. Schoonman J., Oversluisen G., Wapenaar K.E.D. // Solid State Ionics. 1980. V. 1. № 3, 4. P. 211.
109. Igel J.R., Wintersgill M.C., Fontanella J.J. et al. // J. Phys. Chem. 1982. V. 15. № 35. P. 7218.
110. Roos A., Aalders A.F., Schoonman J. et al. // Solid State Ionics. 1983. V. 9, 10. P. 571.
111. Franceschetti D.R., Shipe P.C. // Ibid. 1984. V. 11. № 4. P. 285.
112. Алиев А.Э. // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 1. С. 79.
113. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайтер М.В. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 2.
114. Lee K. // Solid State Commun. 1969. V. 7. P. 367.
115. Case F.C., Mahenroo P.P. // J. Phys. Chem. Solids. 1981. V. 42. P. 385.
116. Aalders A.F., Arts A.F.M., den Wijn H.W. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. № 8. P. 5412.
117. Jaroszkiewicz G.A., Strange J.H. // J. Phys. Chem. 1985. V. 18. P. 2331.
118. Privalov A.F., Vieth H.M., Murin I.V. // J. Phys. Chem. Solids. 1989. V. 50. № 4. P. 395.
119. Wang F., Grey C.P. // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 5. P. 1068.
120. Kessler A., Heger R., Murin I.V. // Mater. Res. Bull. 1981. V. 16. № 9. P. 1185.
121. Schoonman J., Franceschetti D.R. // High Conductivity Solid Ionic Conductors: Recent Trends and Application / Ed. by T. Takahashi. Singapore: World Scientific, 1989. P. 366.
122. Brach I., Schulz H. // Solid State Ionics. 1985. V. 15. № 2. P. 135.
123. Belzner A., Schulz H., Heger G. // Zeitschrift fur Kristallografie. 1994. B. 209. S. 239.
124. Jordan W.M., Catlow C.R.A. // Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mater. 1987. V. 15. P. 81.
125. Ngoepe P.E., Comins J.D., Every A.G. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. № 11. P. 8153.
126. Ngoepe P.E., Comins J.D. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. № 8. P. 978.
127. Алиев А.Э., Ферштат Л.Н. // Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук. 1984. № 2. С. 193.
128. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 1. С. 114.
129. Zalkin A., Templeton D.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 2453.
130. Schoonman J., Dirksen G.J., Bonne R.W. // Solid State Commun. 1976. V. 19. P. 783.
131. Ливишиц А.И., Бузник В.М., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Ядерный магнитный резонанс в кристаллах. Красноярск: Институт физики. СО АН СССР, 1978. С. 90.
132. Trnovcova V., Fedorov P.P., Valkovskii M.D. et al. // Ionics. 1997. V. 3. P. 313.
133. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайтер М.В. // ФТТ. В печати.
134. Трновцова В., Федоров П.П., Соболев Б.П. и др. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 4. С. 731.
135. Trnovcova V., Mitas L., Jeskova C. et al. // Extended Abstr. 6th Int. Conf. on Solid State Ionics. Germany. Garmisch-Parkenkirchen, 1987. P. 165.
136. Trnovcova V., Hanic F., Smirnov A.N. et al. // Proc. Int. Conf. ENGINEERING CERAMICS-92 / Ed. by M. Haviar, Bratislava, 1993. P. 183.
137. Hoppe R., Kissel P. // J. Fluorine Chem. 1984. V. 24. P. 327.
138. Федоров П.П., Трновцова В., Кочерба Г.И., Соболев Б.П. // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 4. С. 716.
139. Van Uitert L.G., Guggenheim H.J., O'Bryan H.M. et al. // Physical Res. Bull. 1976. V. 11. P. 669.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ДИНАМИЧЕСКИЕ ОШИБКИ ПРИ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЯХ В КАЛОРИМЕТРАХ ТЕПЛОВОГО ПОТОКА

© 2002 г. В. А. Забродин, Ю. Р. Колесов, Л. Н. Гальперин

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка

Поступила в редакцию 05.12.2000 г.

Рассмотрены динамические ошибки калориметрических измерений, вызванные инерционностью калориметра. Анализ ошибок проведен в предположении, что калориметр является инерционным звеном второго порядка, а входное воздействие есть сумма теплопоглощения, возникающая при опускании холодной ампулы с образцом, и тепловыделения в образце. Получены оценки относительных ошибок восстановленного сигнала, как во время переходного процесса, так и в установившемся режиме. Показано, что небольшое конструктивное изменение рабочей ампулы уменьшает ошибки восстановленного сигнала.

Известно, что инерционность калориметрической системы искажает сигнал исходной термокинетики [1]. Искажения тем существенней, чем характерное время этого сигнала ближе к постоянному времени калориметра. Методы коррекции снижают эти искажения и позволяют приблизиться к истинному сигналу термокинетики изучаемой реакции [2]. Однако погрешности измерений, обусловленные этими искажениями, ранее в литературе не обсуждались, и поэтому возникали трудности с определением момента времени, начиная с которого результаты измерений можно было считать достоверными. Это особенно касается опытов с заранее приготовленным образцом, когда сигнал переходного процесса, возникающий из-за разности температур холодного образца и ячейки калориметра, накладывается на исследуемое тепловыделение.

Считаем калориметр с образцом линейной системой, описываемой дифференциальным уравнением второго порядка с постоянными времени T_1 и T_2 . Тогда с точностью до масштабного коэффициента связь между записываемым сигналом $Y(t)$ и тепловыделением в ячейке калориметра $F_0(t)$ представляется уравнением:

$$T_1 T_2 Y''(t) + (T_1 + T_2) Y'(t) + Y(t) = F_0(t). \quad (1)$$

Абсолютная ошибка регистрации определяется разностью между $Y(t)$ и $F_0(t)$ и будет сведена к нулю (в рамках модели), если провести восстановление по второму порядку с точно известными T_1 и T_2 . Однако на практике возникает целый ряд трудностей. Существующая большая неопределенность при определении T_2 [2], необходимость двойного дифференцирования выходного сигнала с неизбежным сглаживанием, приводит к неконтролируемым ошибкам результата, особенно в начальных точках эксперимента, что делает

восстановление по второму порядку нецелесообразным. Поэтому рассмотрим восстановление по первому порядку, где неточности определения T_1 и T_2 войдут в оценку ошибок.

После восстановления (коррекции) получаем кривую $Z(t) = T_1 Y'(t) + Y(t)$, для которой, как следует из (1), $F_0(t) = T_2 Z'(t) + Z(t)$ и максимальная абсолютная ошибка $\Delta F_{\max} = T_2 Z'_{\max}(t)$ определяется по кривой $Z(t)$ в точке ее наибольшей крутизны. Такая оценка является слишком общей, но пригодной для произвольного $F_0(t)$. Рассмотрим поведение ошибок на примере калориметрического опыта с образцом, в котором протекает реакция по закону первого порядка. Для этого случая $F_0(t) = -Q_0 \delta(t) + B_0 \exp(-kt)$, где $Q_0 \delta(t)$ – импульсное воздействие холодного образца при его помещении в калориметрическую ячейку [2], $\delta(t)$ – импульсная единичная функция, B_0 – начальная скорость тепловыделения образца, k – константа скорости реакции.

Общее решение (1) при начальных условиях $Y(0) = 0$, $Y'(0) = -Q_0/T_1 T_2$ имеет вид:

$$Y(t) = -A_1 \exp(-t/T_1) + A_2 \exp(-t/T_2) + B \exp(-kt), \quad (2)$$

где $B = B_0/(1 - kT_1)(1 - kT_2)$ – начальная амплитуда регистрируемого сигнала тепловыделения; A_1 и A_2 – амплитуды переходного процесса, обусловленные инерционностью системы и влиянием Q_0 . Общая относительная ошибка $\gamma_y(t)$:

$$\gamma_y(t) = [F_0(t) - Y(t)]/F_0(t) = \gamma_{\text{пер}}(t) + \gamma_{\text{уст}}(t). \quad (2a)$$

Ошибка $\gamma_{\text{пер}}(t)$, вызванная влиянием переходного процесса, определяется, в основном, членом с постоянной времени T_1 и может быть выражена через хорошо определяемое из эксперимента время

t_0 – момента пересечения сигналом нулевой линии. Величина t_0 при прочих равных условиях зависит от Q_0 , которая в свою очередь определяется разностью начальных температур образца и калориметрической ячейки. С ростом этой разницы растет и t_0 . Обычно максимальная величина сигнала переходного процесса много больше полезного сигнала, и время t_0 достаточно велико для затухания экспоненты с постоянной времени T_2 . При выполнении соотношения $t_0/T_1 \geq 3/(T_1/T_2 - 1)$ вносимая ошибка члена с T_2 не превышает 5%. Из (2) получаем $A_1/B_0 \approx \exp(1/(T_1 - k)t_0)$ и оценку составляющей текущей относительной ошибки, вызванной переходным процессом $\gamma_{\text{пер}}$:

$$\gamma_{\text{пер}} = A_1 \exp(-t/T_1)/B_0 \exp(-kt) \approx \exp[-(1 - kT_1)(t - t_0)/T_1]. \quad (3)$$

Из (3) видно, что в момент $t = t_0$ значение $\gamma_{\text{пер}} = 1$ (100%), так как в этой точке величина помехи (переходного процесса) и входного сигнала одинакова.

После затухания переходного процесса остается установившаяся ошибка регистрируемого сигнала $\gamma(t)_{\text{уст}}$:

$$\gamma(t)_{\text{уст}} = (B_0 - B)/B_0 \approx -k(T_1 + T_2)/(1 - kT_1)(1 - kT_2), \quad (4)$$

которая в данном случае не зависит от времени. Для сравнительно коротких опытов, заканчивающихся через $T \approx (3-6)$ ч (остаточная концентрация исходного вещества $\sim 0.5\%$, $k \sim 4.9 \times 10^{-4} - 2.4 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $T_1 \sim 250 \text{ с}$, $T_2 \sim 50 \text{ с}$) эта ошибка составляет заметную величину: 16–7.5% соответственно. И, если для реакции первого порядка относительная установившаяся ошибка является просто константой и в принципе может быть скомпенсирована изменением масштабного коэффициента, то для других типов реакций она будет функцией времени.

При восстановлении выходного сигнала по первому порядку с постоянной времени $T_1^* = T_1 + \Delta T$ получаем кривую $Z(t)$:

$$Z(t) = T_1^* Y'(t) + Y(t) = F_0(t) + \Delta F(t), \quad (5)$$

где $\Delta F(t)$ – абсолютная текущая ошибка коррекции.

Подставляя в (5) значения $Y(t)$ и $Y'(t)$ из (2) получаем значение полной текущей относительной ошибки для восстановленного сигнала $Z(t)$ ($t \neq 0$):

$$\gamma_z(t) = (F_0(t) - Z(t))/F_0(t) = \gamma_1(t) + \gamma_2(t) - \gamma_3(t),$$

$$\gamma_1(t) = \frac{A_1 \Delta T}{B_0 T_1} \exp\left[-\left(\frac{1}{T_1} - k\right)t\right], \quad (5a)$$

$$\gamma_2(t) = \frac{A_2 T_1 - (T_2 - \Delta T)}{B_0 T_1} \exp\left[-\left(\frac{1}{T_2} - k\right)t\right],$$

$$\gamma_3(t) = -kT_2/(1 - kT_2) + k\Delta T/(1 - kT_1)(1 - kT_2).$$

Составляющая $\gamma_1(t)$, вызвана неточностью определения T_1 и, используя ранее приведенную оценку A_1/B_0 , получаем:

$$\gamma_1(t) \approx \frac{\Delta T}{T_1} \exp[(1 - kT_1)(t_0 - t)/T_1] \approx \frac{\Delta T}{T_1} \exp[(t_0 - t)/T_1] \quad (6)$$

при условии $kT_1 \ll 1$.

Составляющая $\gamma_2(t)$ вызвана наличием некомпенсированной экспоненты с постоянной времени T_2 и ее удобнее выразить через время t_{01} – момента пересечения восстановленным сигналом $Z(t)$ нулевой линии. Для практического использования удобнее оценить время t_{γ_2} , выше которого ошибка восстановления будет меньше заданной величины γ_2

$$t_{\gamma_2} \leq t_{01} + T_2 \ln(1/\gamma_2) \quad (7)$$

при условии $kT_2 \ll 1$. Из (3), (6) и (7) видно, что ошибки, связанные с влиянием затухающих переходных процессов и выражаемые через t_0 и t_{01} (амплитуды помехи и сигнала в этих точках одинаковы), определяются просто отношением экспоненциально затухающей помехи к величине сигнала в момент $(t - t_0)$ или $(t - t_{01})$. Это дает основание использовать те же (3), (6) и (7) для оценки ошибок при регистрации тепловыделения других простых типов реакций, если их характерное время много меньше интервала $(t - t_0)$ или $(t - t_{01})$.

Составляющая $\gamma_3(t)$ – это ошибка установившегося режима, равная для реакций первого порядка величине $\gamma_3 \approx -kT_2/(1 - kT_2)$, если можно пренебречь ΔT по сравнению с T_2 . Для реакций второго порядка, как можно показать, она зависит от времени и составляет $\gamma_3 \approx -2kT_2/(1 + kt)$, где константа k включает в себя начальную концентрацию реагента.

Для проверки полученных соотношений проведены модельные опыты на калориметре ДАК-1 [3]. В качестве источника тепловыделения использован нагреватель из тонкой ($d = 0.08 \text{ мм}$) нихромовой проволоки плотно размещенный внутри стеклянной ампулы ($D = 5 \text{ мм}$, $d = 2.5 \text{ мм}$, $h = 80 \text{ мм}$). Реакция первого порядка имитировалась подачей на нагреватель в момент его опускания в калориметрическую ячейку напряжения разряда конденсатора на сопротивление через операционный усилитель, работающий в режиме повторителя. Начальная температура нагревателя $\sim 20^\circ\text{C}$, ячейки – 60°C . Калибровка системы проводилась подачей на нагреватель постоянного напряжения. Напряжение на нагревателе и выходной сигнал калориметра одновременно записывались двухканальным аналого-цифровым преобразователем (АЦП), подобном описанному в [4].

В первом модельном опыте ампула с нагревателем опускалась просто в пустую штатную рабо-

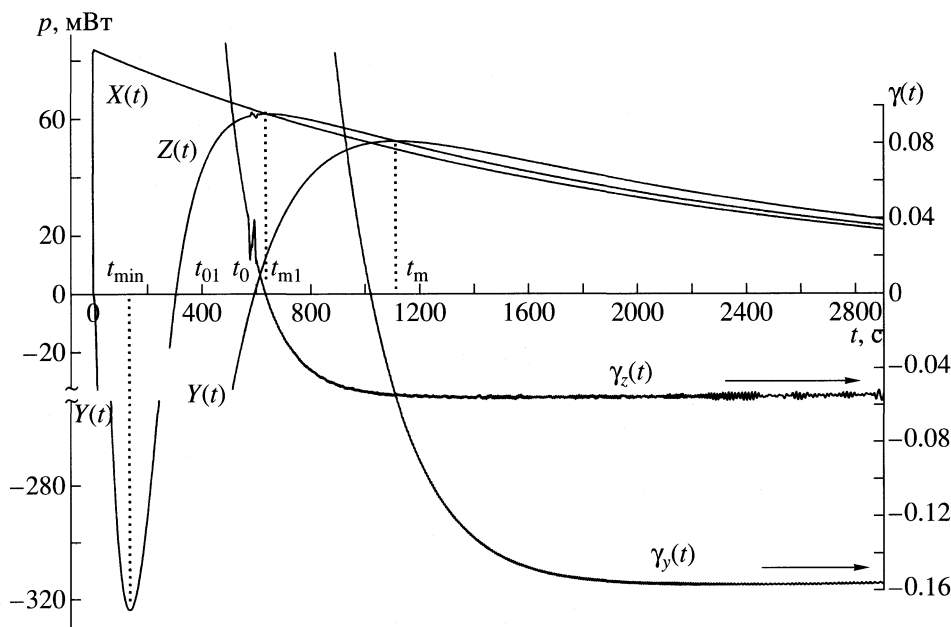


Рис. 1. Сигналы модельного опыта по имитации реакции первого порядка после опускания стеклянной ампулы с нагревателем в ячейку калориметра и ошибки регистрации. Положение ампулы в ячейке калориметра – свободное; $X(t)$ – сигнал тепловыделения в нагревателе; $Y(t)$ – выходной сигнал калориметра после опускания образца; $Z(t)$ – сигнал, восстановленный по первому порядку; $\gamma_y(t)$ и $\gamma_z(t)$ – относительные текущие ошибки для сигналов $Y(t)$ и $Z(t)$ соответственно.

чую нержавеющую ампулу ($D = 14$ мм, $H = 100$ мм), заранее установленную в калориметре. Постоянные времена T_1 и T_2 , найденные по калибровочной кривой, составляют: 195 ± 1 и 100 ± 30 с соответственно (максимальный разброс для нескольких калибровок). Сравнительно большая величина T_2 объясняется воздушным зазором между нагревателем и стенками штатной ампулы, а большой разброс – в основном неоднозначным положением нагревателя от опыта к опыту. Исходный выходной сигнал представлен на рис. 1 кривой $Y(t)$; входной сигнал (мощность в нагревателе) – кривой $X(t)$; постоянное времени входного сигнала $T = 2200$ с и соответственно константа скорости $k = 1/T = 4.545 \times 10^{-4}$ с $^{-1}$; кривая $Z(t)$ – восстановленный по первому порядку с $T_1 = 195$ с выходной сигнал. Характерные точки кривых (точки минимума, максимума, пересечения нулевой линии): $t_{\min} = 132$, $t_m = 1118$, $t_0 = 594$, $t_{m1} = 638$, $t_{01} = 304$ с.

Из рис. 1 видно, что восстановленная кривая $Z(t)$ несколько снижает искажения регистрируемой термокинетики $X(t)$. Для детального анализа ошибок показано поведение текущих относительных ошибок исходной и восстановленной кривых: $\gamma_y(t) = (X - Y)/X$ и $\gamma_z(t) = (X - Z)/X$ соответственно (рис. 1). Видно, что установившаяся ошибка ~ 0.15 (15%) для исходного сигнала снижается после восстановления до $\sim 4.8\%$ (оценочные значения по (4) и $\gamma_3 \sim 16$ и $\sim 5.7\%$ соответственно). Если задать допустимое значение составляющей $\gamma_2 \leq 5\%$, то вычисление по (7) с учетом разброса T_2 дает

значения t_γ в пределах 514–690 с. Реальная t_γ по рис. 1 составляет 562 с. Поскольку для ошибки $\gamma_2 \sim 5\%$ получено $t_0 \sim t_\gamma$, составляющая γ_1 в данном случае несущественна.

Из рис. 1 и оценок t_γ видно, что выигрыш по времени приближения к началу эксперимента в данном случае невелик, а разброс t_γ значителен, что объясняется малым отношением T_1/T_2 и возможной неопределенностью положения источника тепла в рабочей ячейке калориметра из-за зазора между образцом (нагревателем) и внутренней стенкой штатной ампулы. Информативность результатов повышается, если заменить воздушное окружение стеклянной ампулы материалом с высокой теплопроводностью и обеспечить однозначное ее положение в рабочей ячейке калориметра от опыта к опыту. В используемом калориметре для этой цели был применен дюралевый цилиндр, вставленный плотно по всей длине в штатную ампулу с внутренним отверстием чуть большим (5.5 мм), чем диаметр стеклянной ампулы [2]. Постоянные времени системы вместе с нагревателем: $T_1 = 268 \pm 1$ с, $T_2 = 14.5\text{--}21.5$ с.

На рис. 2 представлены результаты второго модельного опыта с дюралевой вставкой. Здесь, также, как и на рис. 1, $X(t)$ – входной сигнал, $Y(t)$ – исходная экспериментальная кривая ($t_{\min} = 68$, $t_0 = 564$, $t_m = 1210$ с), $Z(t)$ – восстановленная кривая с $T_1 = 268$ с ($t_{01} = 96$, $t_{m1} = 174$ с). Кривая $F(t)$ – результат восстановления интегральным методом с ядром $G(t)$ [2]. На рис. 3 показаны соответствующие

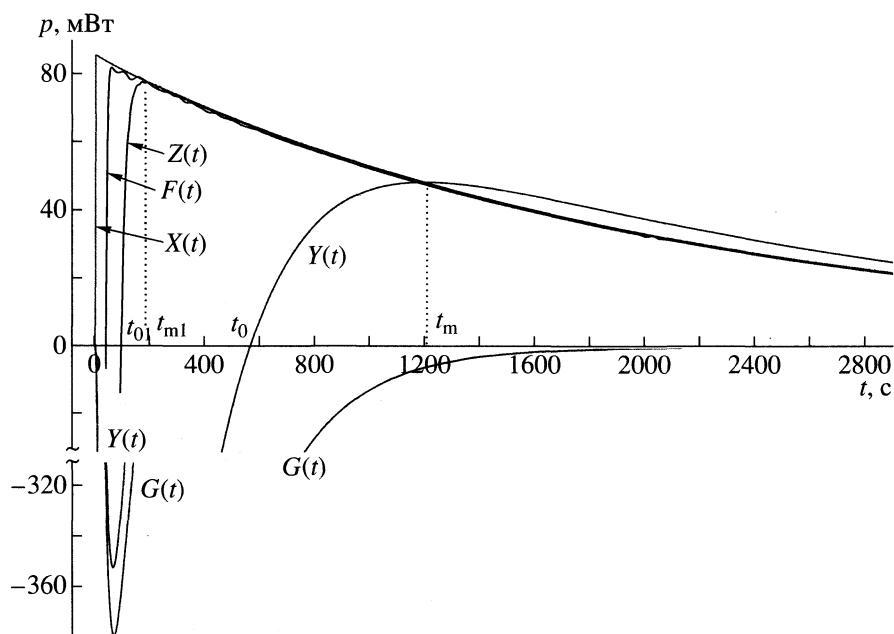


Рис. 2. Сигналы модельного опыта по имитации реакции первого порядка после опускания стеклянной ампулы с нагревателем в ячейку калориметра с дюралевой вставкой; $G(t)$ – баллистическая кривая, $t_{\min} = 72$ с, $F(t)$ – восстановление по Фурье с ядром $G(t)$, остальные обозначения см. рис. 1.

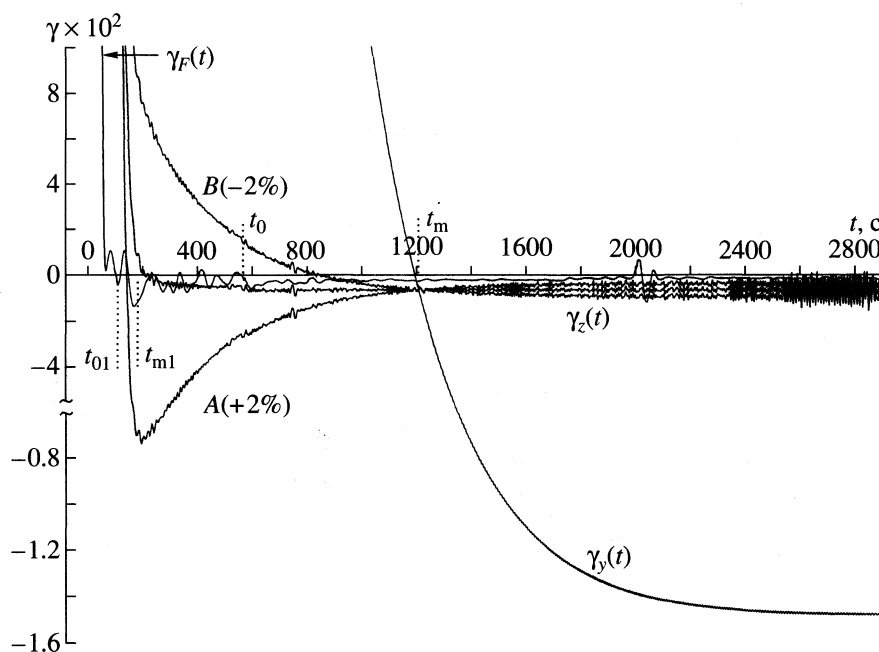


Рис. 3. Поведение текущих относительных ошибок в опыте с дюралевой вставкой; $\gamma_y(t)$ – ошибка при непосредственной регистрации, $\gamma_z(t)$ – ошибка после восстановления по первому порядку с $T_1 = 268$ с; $\gamma_F(t)$ – ошибка после восстановления по Фурье, $A(+2\%)$ – ошибка после восстановления по первому порядку с $T_1 = 273.4$ с, $B(-2\%)$ – ошибка после восстановления по первому порядку с $T_1 = 262.6$ с.

щие относительные текущие ошибки γ_y , γ_z , γ_F . Кроме того, показано поведение ошибок, вызванных неточностью определения T_1 : кривая A – ошибки восстановления с T_1^* на 2% большим, чем 268 с, B – на 2% меньшим. Оценки ошибок по (4)

и (6) хорошо совпадают с результатами рис. 3. Наименьшую ошибку и наибольшее приближение к началу эксперимента дает восстановление интегральным методом (кривая γ_F), где это время определяется в основном полосой фильтрации.

При анализе поведения ошибок по рис. 1, 3 хорошо виден их резкий рост после пересечения оси абсцисс при $t \rightarrow 0$. Поэтому целесообразно ввести граничное время $t_{\text{гр}}$, при котором $\gamma_2 + \gamma_3 = 0$, и выше которого общая ошибка (при $\Delta T = 0$) не превосходит установившейся (kT_2 – для реакций первого порядка и $2kT_2/(kt_{\text{гр}} + 1)$ – для реакций второго порядка). Подставив значения $\gamma_3(t_{\text{гр}})$ в (7) и используя связи между параметрами в точке максимума $t_{\text{м1}}$ восстановленной кривой, получим

$$t_{\text{гр}} = t_{\text{м1}} - kT_2(t_{\text{м1}} - t_{01}), \quad (8)$$

при $kT_2 \ll 1$, значение $t_{\text{гр}} \approx t_{\text{м1}}$. Как видно из (6), для первого модельного опыта с небольшим отношением T_1/T_2 ошибка $\gamma_1 \approx \Delta T/T$ незначительна, а для второго опыта ($T_1/T_2 \approx 14$) величина $\exp[(t_0 - t_{\text{м1}})/T_1] \approx \approx 4.4$, что повышает требования к точности определения T_1 и основной ошибкой может стать ошибка из-за неточности ее определения.

Таким образом, в случае проведения относительно коротких (3–6 ч) опытов для избежания значительных погрешностей, в том числе и после затухания переходных процессов, необходимо оценить ошибку регистрации $\gamma_y \approx k(T_1 + T_2)$ и, если она превышает допустимую, провести, по крайней мере, коррекцию по первому порядку, снизив ошибку до величины $\gamma_2 \approx kT_2$. Граничное время,

выше которого общая ошибка (при $\Delta T = 0$) не превосходит эту величину, определяется положением максимума восстановленной кривой. С помощью небольших конструктивных изменений рабочей ампулы можно снизить ошибки после восстановления и получить больший выигрыш по времени приближения к началу эксперимента.

В заключение еще раз отметим, что для регистрируемой кривой $Y(t)$ при времени $t \geq t_{\text{м}}$ общая ошибка не превышает $\gamma_{\text{уст}}$ (см. (2а)–(4)); для восстановленной кривой $Z(t)$ при $t \geq t_{\text{м1}}$ – не превышает $\frac{\Delta T}{T_1} \exp[(t_0 - t)/T_1 - kT_2]$ (см. (5а)–(7)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 477 с.
2. Забродин В.А., Колесов Ю.Р., Ломакин Л.А., Гальперин Л.Н. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1335.
3. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машикинов Л.Б. и др. // Тез. докл. VI Всесоюзной конференции по калориметрии. Тбилиси, 1973. С. 539.
4. Колесов Ю.Р., Забродин В.А., Гальперин Л.Н. // ПТЭ. 1999. № 1. С. 62.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12.012+546.161

БИФУРКАЦИИ ФАЗОВЫХ T - x -ДИАГРАММ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ. ФЛУКТУАЦИИ ТИПА ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{LiF}-\text{YF}_3$

© 2002 г. П. П. Федоров, Л. В. Медведева, Б. П. Соболев

Российская академия наук, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Москва

E-mail: prf@newmail.ru

Поступила в редакцию 09.01.2001 г.

Система $\text{LiF}-\text{YF}_3$ исследована методами рентгенофазового и прецизионного дифференциально-термического анализов. Показано, что соединение LiYF_4 , имеющее характер плавления, очень близкий к переходной точке от конгруэнтного к инконгруэнтному (бифуркация $B_1\Pi$), характеризуется значительным статистическим переохлаждением расплава при кристаллизации. Отмечено, что это приводит к флуктуации типа трехфазной реакции между эвтектическим и перитектическим.

Исследования систем, образованных фторидами лития и редкоземельных элементов (RF_3), являются актуальными в связи с применением монокристаллов образующихся в них соединений LiRF_4 (так называемое семейство ИЛФов по сокращению “иттрий–литий–фторид”) в квантовой электронике [1–3] и др. Полный ряд фазовых диаграмм был изучен в [4, 5] и затем повторно в [6–8] с учетом влияния примеси кислорода на фазовые равновесия.

Системы $\text{LiF}-\text{RF}_3$ ($R = \text{La}-\text{Nd}$) являются системами эвтектического типа. Промежуточных фаз и твердых растворов в них не обнаружено. В системах $\text{LiF}-\text{RF}_3$ ($R = \text{Sm}-\text{Lu}$, Y) существуют соединения LiRF_4 , кристаллизующиеся в структурном типе LiYbF_4 (родственном, но не тождественном шеелиту [5, 9, 10]). В системе с $R = \text{Sm}$ соединение устойчиво в узком температурном интервале. В системах с $R = \text{Gd}-\text{Ho}$ соединения плавятся отчетливо инконгруэнтно, а при $R = \text{Tm}-\text{Lu}$ – конгруэнтно. В системе $\text{LiF}-\text{ErF}_3$ наши данные указывают на характер плавления LiErF_4 , очень близкий к переходной точке между конгруэнтным и инконгруэнтным (рис. 1). Таким образом, ряд фазовых диаграмм конденсированного состояния (постоянное давление, отсутствие паровой фазы, участвующей в равновесиях) систем $\text{LiF}-\text{RF}_3$, иллюстрирует бифуркации B_3 , B_4 , $B_1\Pi$ [6, 11–14].

Соединение LiYF_4 привлекает особое внимание ввиду его практического значения. Характер плавления, также близкий к переходной точке между конгруэнтным и инконгруэнтным (бифуркация $B_1\Pi$), вызывает дополнительные сложности при выращивании монокристаллов. Система $\text{LiF}-\text{YF}_3$ и характер плавления LiYF_4 исследовались неоднократно [15–18], результаты и интерпретация противоречивы (предполагаются конгруэнтное плавление, перитектика или синтектика).

Целью данной работы является уточнение фазовой диаграммы системы $\text{LiF}-\text{YF}_3$ и исследование особенностей фазового перехода (кристаллизации) в окрестности точки бифуркации.

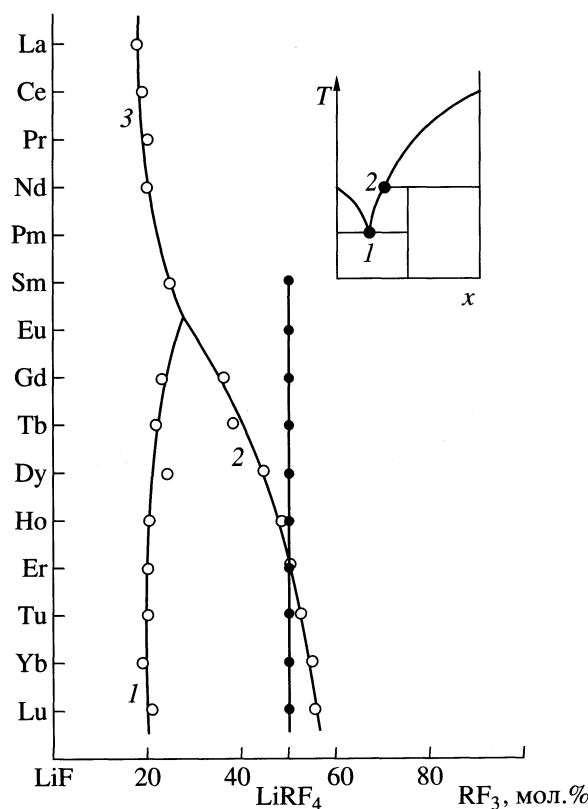


Рис. 1. Бифуркация $B_1\Pi$: изменение составов, отвечающих невариантным равновесиям, по ряду систем $\text{LiF}-\text{RF}_3$ [6–8]; 1 – состав эвтектики $L \rightarrow \text{LiF} + \text{LiRF}_4$, 2 – состав расплава L , участвующий в трехфазных равновесиях с LiRF_4 и RF_3 (перитектика для $R = \text{Gd}-\text{Ho}$, эвтектика для $R = \text{Tm}-\text{Lu}$, переходная точка для $R = \text{Er}$), 3 – состав эвтектики $L \rightarrow \text{LiF} + \text{RF}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реактивами для исследований служили монокристаллы оптического LiF и фторид иттрия высокой чистоты (производство Пышминского опытного завода ГИРЕДМЕТ), переплавленный во фторирующей атмосфере. Содержание примесей в YF_3 приведено в [19]. Термографические и рентгенографические характеристики YF_3 соответствовали данным [20, 21].

Дифференциальный термический анализ проводили в атмосфере гелия высокой чистоты на установке, в конструкции которой, с целью предотвращения пирогидролитического разложения, отсутствуют детали из пористой керамики. Использовались термопары W5Re–W20Re, калиброванные по температурам плавления Sn – 232, Pb – 327, NaCl – 800, LiF – 845, NaF – 994, YF_3 – 1152, CaF_2 – 1418°C, а также температуре полиморфного превращения YF_3 – 1070°C. При исследовании систем применяли дозатор специальной конструкции, который позволяет изменять состав анализируемого вещества в тигле по заданной программе без разгерметизации камеры и вывода установки из рабочего режима. Это не только повышает производительность эксперимента, но и улучшает воспроизводимость результатов измерений температур фазовых превращений [22]. Использовали тигли из графита (плоскодонные, массой 0.8–0.9 г, толщина стенки <0.5 мм) и никеля (выпуклодонные для ввода термопары, массой 0.2–0.3 г, толщина стенки <0.3 мм), скорости нагрева и охлаждения 10–40 К/мин. Масса навески – 0.5–2 г.

При расшифровке кривых ДТА использовали следующие приемы. Температуры невариантных процессов фиксировали по началам термиче-

ских эффектов (отклонение от нулевой линии) на кривых нагревания, с учетом температурной поправки, определенной при калибровке термической ячейки (точность определения $\pm 3^\circ\text{C}$). Для прецизионного определения температур невариантных процессов использовалась одновременная запись термограмм исследуемого образца и эталона с близкой температурой фазового перехода, помещенных в практически идентичные тигли, находящиеся в симметричных положениях в тепловом поле. Термопары, вводимые снизу в оба тигля, включались в схему противоположно друг другу, вследствие чего дифференциальные термические эффекты в образце и эталоне направлены в разные стороны. Это позволяло уверенно фиксировать последовательность превращений исследуемого и эталонного образцов (рис. 2).

В связи со значительным переохлаждением расплавов при кристаллизации ряда фаз, температуры, определенные по эффектам на кривых охлаждения, представляли собой только нижнюю оценку температур ликвидуса T_L . Температуры ликвидуса определяли также из кривых нагревания по максимумам термических эффектов с поправкой на разницу между началом и максимумом для эффектов, отвечающих невариантным превращениям [23]. Кроме того, для уточнения интервала, в котором находится температура ликвидуса (для определенного состава) нами применялась специальная методика циклирования [23], заключающаяся в записи кривых охлаждения расплава, выдержанного без перегрева при некоторой фиксированной температуре T . Если $T < T_L$, на термограмме регистрируется только невариантный эффект эвтектики или перитектики. Ес-

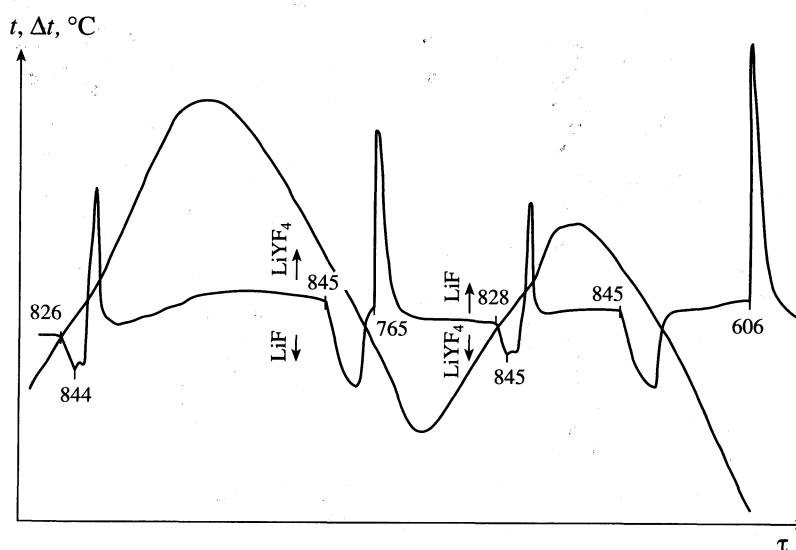


Рис. 2. Прецизионное определение температур невариантных процессов с одновременной записью фазового перехода эталона. Исследуемое вещество – LiYF_4 , эталон – LiF.

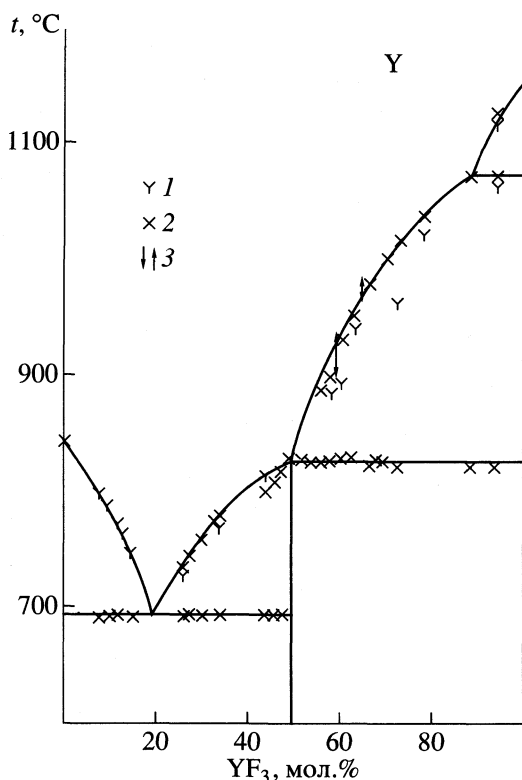


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы LiF-YF₃. 1 – начало эффектов по кривым охлаждения (наивысшие наблюдавшиеся температуры), 2 – данные по кривым нагревания, 3 – интервал температуры ликвидуса по результатам циклирования.

ли же $T > T_{\text{л}}$, дополнительно появляется эффект ликвидуса.

Для выяснения вопроса о возможной нестехиометрии соединения LiYF₄ проводили отжиг тщательно перетертых смесей компонентов, запакowanych в никелевые капилляры и помещенных в герметичный медный контейнер (заваренный дуговой сваркой), внутри которого создавалась фторирующая атмосфера продуктов пиролиза тефлона и BaF₂ · HF (температуры отжигов – 750 и 660°C, продолжительность 74 и 240 ч соответственно). Закалка контейнеров проводилась в проточной воде.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометрах AFV-202E, (Тошиба, Япония) и HZG-4 (Германия), излучение CuK α . В качестве внутреннего стандарта использовались NaCl ($a = 5.640 \text{ \AA}$) и Si ($a = 5.4305 \text{ \AA}$).

Микроструктура сплавов исследована методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа на приборах JSM-US (JEOL) и Camebax (Cameca).

Фазовая диаграмма системы LiF-YF₃

Было проведено 15 серий экспериментов ДТА с изменением состава анализируемого вещества в тигле путем применения дозатора и многочисленные отдельные опыты. Построенная по этим данным фазовая T - x -диаграмма системы LiF-YF₃ представлена на рис. 3. В системе образуется эвтектика с координатами 20 мол. % YF₃ и 695°C.

Фактором, осложняющим выяснение характера плавления LiYF₄, является сильное переохлаждение расплава [6–8]. Экстраполяция кривой ликвидуса β -YF₃, построенной по кривым нагревания и результатам циклирования расплава, дает с наибольшей вероятностью точку пересечения с трехфазной горизонталью при 828°C при составе 51 ± 1 мол. % YF₃, что должно указывать на эвтектический характер этой горизонтали и конгруэнтный характер плавления LiYF₄.

Однако в бинарных системах при сильном удалении по концентрации от компонента и при приближении ликвидуса к температурам невариантных процессов (эвтектики или перитектики) термический эффект ликвидуса на кривых нагревания плохо разрешим, так как он уходит “в плечо” мощного эффекта невариантного процесса. Поэтому для выяснения характера плавления LiYF₄ необходима также информация по кривым охлаждения. Некоторые термограммы приведены на рис. 4 (материал тигля – графит, скорости нагрева и охлаждения 20–40 К/мин).

Для состава, содержащего 55 мол. % YF₃ ([16, 17], этот состав близок к составу эвтектики), отчетливо видно на кривых охлаждения по два эффекта, отвечающих как ликвидусу (кристаллизация YF₃), так и процессу невариантного превращения, причем при различных температурах, отвечающих различной степени переохлаждения. Для состава, содержащего 51 мол. % YF₃ (состав эвтектики по [18]), на кривых охлаждения, как правило, фиксируется только один мощный эффект со значительным переохлаждением (рис. 4б). В некоторых случаях присутствует и эффект ликвидуса. Аналогичная картина наблюдается и при кристаллизации стехиометрического состава LiYF₄, и даже для состава, содержащего 49.6 мол. % YF₃ (рис. 4а).

Обращают на себя внимание слабые термические эффекты при $\sim 700^\circ\text{C}$ на кривых охлаждения составов с 55 и 51 мол. % YF₃. Они отвечают эвтектике, обогащенной LiF, и появление их на термограммах свидетельствует о неполноте протекания реакции образования LiYF₄ при кристаллизации расплава, что типично для перитектических процессов. Маленький объем исследованных образцов (высота ~ 2 –3 мм) исключают возможность влияния гравитационной ликвации расплава на полученные результаты.

Тщательное рентгенографическое исследование образцов, полученных методом твердофазного синтеза, было предпринято для проверки допущения [17] о существовании на основе LiYF_4 области гомогенности шириной около 5 мол. %. Отсутствие изменения параметров решетки ($a_{\text{cp}} = 5.169 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c_{\text{cp}} = 10.735 \pm 0.006 \text{ \AA}$) отожженных при 660°C образцов, состав которых находится как слева, так и справа от стехиометрического, свидетельствует против наличия сколь угодно протяженной области гомогенности на основе LiYF_4 .

Переохлаждение расплава в системе $\text{LiF}-\text{YF}_3$

Наблюдаемые при записи кривых охлаждения случайные флуктуации величин термических эффектов заставили предположить переохлаждение расплавов соединений LiYF_4 (и других LiRF_4) и систематически исследовать зависимость переохлаждения от материала тигля. Результаты представлены в таблице. В предварительных опытах по исследованию переохлаждения расплава YF_3 показано (вопреки первоначальным предположениям), что не имеется статистически значимой зависимости степени переохлаждения

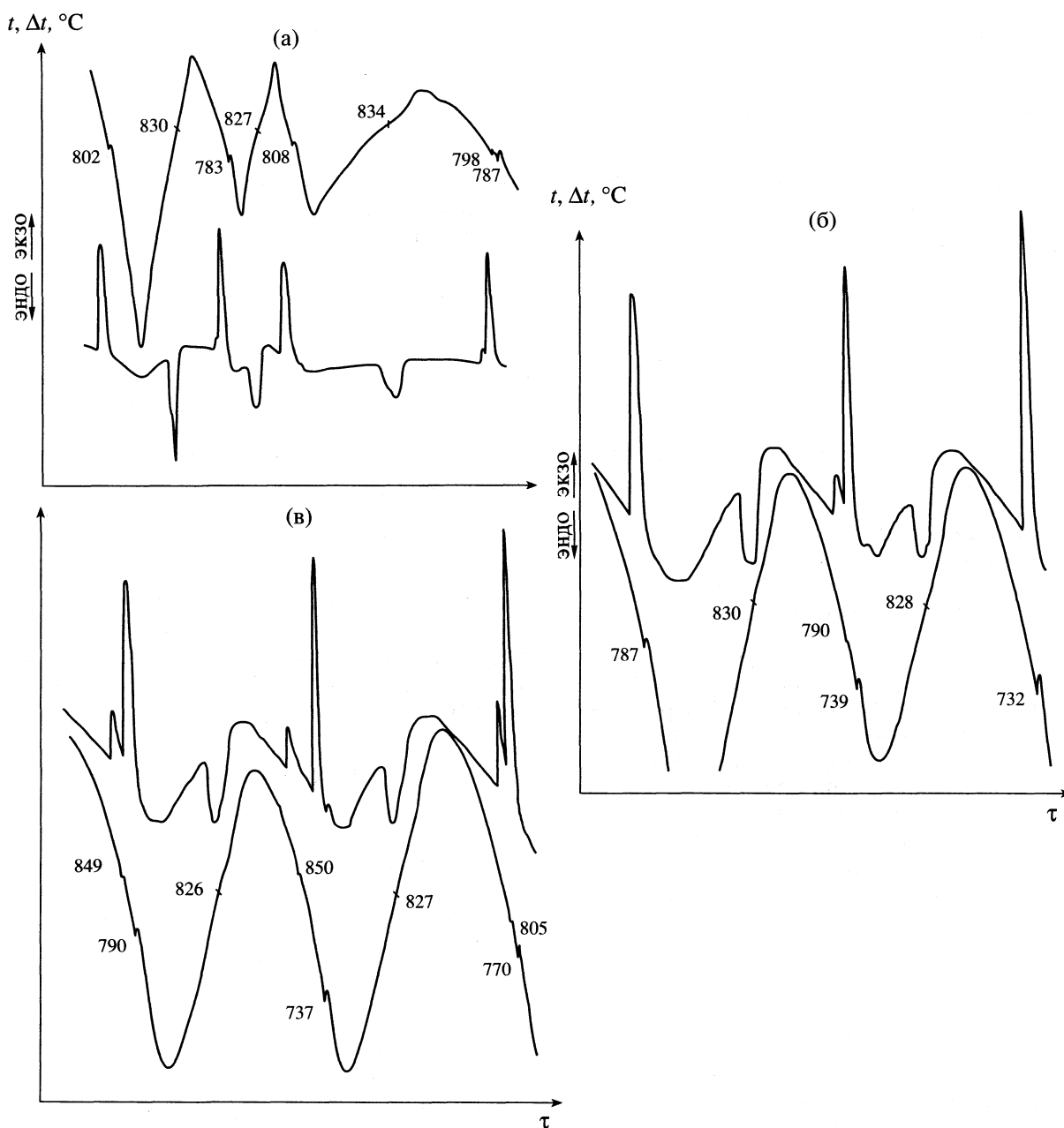


Рис. 4. Термограмма образцов в системе $\text{LiF}-\text{YF}_3$ при 50.4 (а), 49 (б) и 45 мол. % LiF (в); указаны значения температур, $^\circ\text{C}$.

Зависимость переохлаждения расплава LiYF_4 ($t_{\text{пл}} = 828^\circ\text{C}$) от материала тигля

v , К/мин	t , $^\circ\text{C}$	v , К/мин	t , $^\circ\text{C}$
графит, $S^2 = 3567$		графит, $S^2 = 1514$	
10	713	13	791
34	765	38	787
36	705	42	785
52	583	250	710
250	696		
стеклографит, $S^2 = 367$		платина, $S^2 = 256$	
16	734	11	768
40	718	14	798
46	702	22	793
190	690	100	768
молибден, $S^2 = 39$		никель, $S^2 = 0$	
6	828	8	828
12	815	25	828
20	814	27	828
21	826	250	828
26	827		
34	814		
250	824		
250	826		

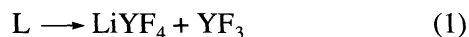
$T_{\text{пл}} - T$, (T – наблюдаемая температура начала кристаллизации) от скорости охлаждения (в интервале 5–1000 К/мин). Исходя из этого, данные, полученные при различных скоростях охлаждения, усреднялись, и для каждой серии опытов рассчитывалась дисперсия $S^2 = \Sigma \Delta T^2 / (n - 1)$, где $\Delta T = T - T_{\text{сп}}$, характеризующая воспроизводимость процесса кристаллизации.

Полученные данные свидетельствуют о сильном и нерегулярном переохлаждении расплавов при контакте с графитом и стеклографитом. Переохлаждение и его разброс значительно уменьшаются при использовании платиновых и молибденовых тиглей и практически отсутствует при кристаллизации в никелевых тиглях. Заметим, что температуры плавления LiRF_4 , фиксируемые по кривым нагревания со скоростями до 250 К/мин, оставались постоянными (с точностью эксперимента).

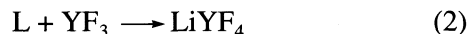
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Концепция бифуркаций облегчает решение вопроса о характере плавления соединения LiYF_4 . Это соединение, как и его эрбиевый аналог, лежит на границе перехода от конгруэнтного к инконгруэнтному плавлению. При этом разница в

составе расплава L между двумя схемами равновесных превращений



(эвтектика, конгруэнтный характер затвердевания LiYF_4) и



(перитектика, инконгруэнтный характер затвердевания LiYF_4) лежит внутри концентрационного интервала, не превышающего 1 мол. %. Влияние внешнего давления, наличие примесей и/или кинетические факторы могут сдвигать фазовые равновесия в ту или другую сторону.

В графитовых тиглях на фоне сильного и нерегулярного переохлаждения расплавов в отношении кристаллизации как LiYF_4 , так и YF_3 , в окрестности переходной точки развиваются флуктуации характера затвердевания LiYF_4 , которое может идти как по схеме (1), так и по (2). Таким образом, для устойчивого выращивания из расплава монокристаллов LiYF_4 и LiErF_4 , в отличие, например, от конгруэнтно-плавящегося LiLuF_4 , целесообразно использовать небольшой (1–2%) избыток LiF [24–26].

Синтектическое плавление LiYF_4 , предполагавшееся в [17], никак не укладывается в схему перехода от инконгруэнтного к конгруэнтному плавлению соединений, и существование его крайне маловероятно. Отсутствие переохлаждения расплава LiYF_4 при кристаллизации в никелевых тиглях может быть объяснено явлением эпитаксии [27]. Металлический никель кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке с параметром $a = 3.5238 \text{ \AA}$. При этом величина $a/\sqrt{2}$ для Ni соответствует параметру решетки a для LiYF_4 с точностью 4% (при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$). Флуктуации характера фазового перехода в окрестности точек бифуркации должны иметь общий характер и встречаться часто.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каминский А.А. Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975.
2. Linz A., Gabel D.R. Growth of fluoride laser host crystals. Tunable Sol. State Lasers. Proc. 1st Int. Conf. La Jolla. Calif. 1984. P. 115.
3. Иванова И.А., Морозов А.М., Петрова М.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11. № 12. С. 2175.
4. Thoma R.E. In Prog. in the Science and Technology of the Rare Earths / Ed. by Eyring L. Oxford: Pergamon Press, 1966. V. 2. P. 90.
5. Thoma R.E., Brunton G.D., Penneman R.A., Keenan T.K. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. № 5. P. 1096.
6. Федоров П.П. Высокотемпературная химия конденсированного состояния систем с трифторидами

- редкоземельных элементов как основа получения новых материалов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МИТХТ, 1991. 608 с.
7. Федоров П.П. // Журн. неорганической химии. 1999. Т. 44. № 11. С. 1791.
 8. Fedorov P.P., Medvedeva L.N., Reiterov V.M., Sobolev B.P. // Growth of Crystals. V. 21 / Ed. by Givargizov E.I., Mel'nicova A.M. In press.
 9. Keller C., Schmutz H. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. V. 27. № 4. P. 900.
 10. Горюнов А.В., Попов А.И. // Журн. неорганической химии. 1992. Т. 37. № 2. С. 276.
 11. Федоров П.П. Бифуркация T - x -фазовых диаграмм конденсированного состояния бинарных систем. Препринт Института кристаллографии АН СССР. 1989. № 4. 37 с.
 12. Федоров П.П. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1545.
 13. Федоров П.П. // Там же. 1999. Т. 73. № 9. С. 1551.
 14. Федоров П.П., Медведева Л.И., Соболев Б.П. // Там же. 1993. Т. 67. № 5. С. 1073.
 15. Thoma R.E., Weaver C.F., Friedman H.A. et al. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 7. P. 1096.
 16. Pastor R.C., Robinson M., Akutagawa W.M. // Mater. Res. Bull. 1975. V. 10. № 6. P. 501.
 17. Abell J.S., Harris I.R., Cockayne B., Plant J.G. // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. № 10. P. 1807.
 18. Harris I.R., Safi H., Smith N.A. et al. // Ibid. 1983. V. 18. № 4. P. 1835.
 19. Федоров П.П., Александров В.Б., Бондарева О.С. и др. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 2. С. 280.
 20. Greis O., Petzel T. // Z. anorg. allg. Chemie. 1974. B. 403. № 1. S. 1.
 21. Sobolev B.P., Fedorov P.P., Seiranyan K.B., Tkachenko N.L. // J. Solid State Chemistry. 1976. V. 17. № 1/2. P. 201.
 22. Соболев Б.П., Сизганов Ю.Г., Федоров П.П., Багдасаров Х.С. // Термический анализ. Тез. докл. VII Всес. совещания. Рига: Зинатне, 1979. Т. 1. С. 104.
 23. Федоров П.П., Медведева Л.В. // Журн. неорганической химии. 1989. Т. 34. № 10. С. 2674.
 24. Shand W.A. // J. Crystal Growth. 1969. V. 5. № 2. P. 143.
 25. Jones D.A., Cockayne B., Clay R.A., Forrester P.A. // Ibid. 1975. V. 30. № 1. P. 21–27.
 26. Uhrin R., Belt R.P., Rosaty V. // Ibid. 1977. V. 38. № 1. P. 38.
 27. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 408 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.8

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ДИЦИКЛОГЕКСИЛ-18-КРАУН-6-ЭФИРА С ИОНОМ КАЛИЯ
В СМЕСЯХ ВОДА–ПРОПАНОЛ-2

© 2002 г. И. С. Зайцева, А. П. Руденко, Е. Н. Кабакова, Н. В. Бондарев

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила в редакцию 12.03.2001 г.

Потенциометрическим методом исследована температурная зависимость (283.15–318.15 К) констант устойчивости комплексов катиона калия с дициклогексил-18-краун-6-эфиром в смесях вода–пропанол-2. Проведен термодинамический и корреляционный анализ влияния сольватационных эффектов растворителя на устойчивость короната калия. Показано, что возрастание устойчивости коронатов калия в смесях вода–пропанол-2 обусловлено синергическим сольватационным эффектом. Отмечено, что с химической точки зрения рост устойчивости короната калия с увеличением концентрации пропанола-2 в смешанном растворителе обусловлен нуклеофильными свойствами растворителя по отношению к ДЦГ18-краун-6-эфиру.

Комплексообразование катиона с макроциклическим лигандом протекает в несколько стадий, сопровождающихся конформационными преобразованиями макроцикла [1], сольватацией–десольватацией лиганда, катиона и металлокомплекса [2]. Детальное исследование термодинамических свойств комплексов возможно только при выявлении количественных закономерностей связи между изменениями энергии Гиббса, энтальпии, энтропии комплексообразования и энергетическими характеристиками сольватации реагентов в различных растворителях. Термодинамический подход в сочетании с корреляционным анализом влияния растворителя на термодинамику процессов сольватации и комплексообразования в растворах на основе эмпирических параметров растворителей позволяет выявить вклады энергетических характеристик сольватации реагентов в термодинамику переноса реакции и получить ценную информацию о химизме процесса.

Цель данной работы – количественная интерпретация роли водно-изопропанольных растворителей в реакциях образования комплексов дициклогексил-18-краун-6-эфира (ДЦГ18К6) с ионом калия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрометрическим методом определяли константы устойчивости комплексов ДЦГ18К6 с хлоридом калия (1 : 1) в воде и смесях вода–пропанол-2 (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 мас. доли спирта) при 283.15–318.15 К. Хлорид калия (“ч.д.а.”) перекристаллизовывали из дважды перегнанной воды и высушивали до постоянной массы. Использовали ДЦГ18К6 марки “ч.” изомер *цис-анти-цис*. Про-

панол-2 марки “х. ч.” очищали дистилляцией. Чистоту контролировали сравнением плотности и удельной электропроводности с данными, приведенными в литературе. Смешанные водно-спиртовые растворители, растворы солей и краун-эфиров готовили весовым методом (точность взвешивания $\pm 2 \times 10^{-4}$ г).

Для определения констант устойчивости комплексов изучали концентрационную зависимость ЭДС гальванической цепи без переноса:

Стекл. электрод (K^+) | KCl + L | AgCl, Ag.

В качестве индикаторных электродов применяли стеклянные, обратимые к ионам K^+ (ЭСЛ-91-07) электроды, предварительно выдержанные в 0.1 М растворе KCl, с последующей калибровкой в цепи вышеуказанного типа в растворах KCl в интервале концентраций 1×10^{-4} – 1×10^{-2} моль/кг растворителя. Хлорсеребряные электроды готовили по методике, приведенной в [3]. Измерения ЭДС проводили компенсационным методом на потенциометре Р-371 и рН-121 параллельно в двух ячейках, каждая из которых состояла из хлорсеребряного и двух стеклянных электродов.

Константы устойчивости комплексов KL^+ в смешанных растворителях определяли для шести растворов с различными соотношениями концентрации хлорида калия и лиганда. Для каждой фоновой концентрации соли KCl (5×10^{-3} и 7×10^{-3} моль/кг) соблюдалось трех–пятикратное превышение концентрации краун-эфира. Константы устойчивости коронатов калия в воде определяли для шести растворов KCl (1.5×10^{-3} – 5×10^{-3} моль/кг) при фоновой концентрации лиганда 7×10^{-3} моль/кг растворителя.

Таблица 1. Термодинамические константы устойчивости короната калия в смесях вода–пропанол-2 (моляльная шкала)

C	283 K	288 K	298 K	308 K	318 K
0	1.86 ± 0.01	1.77 ± 0.03	1.64 ± 0.01	1.52 ± 0.01	1.41 ± 0.01
0.2	2.38 ± 0.02	2.31 ± 0.02	2.15 ± 0.02	1.98 ± 0.02	1.86 ± 0.02
0.4	2.64 ± 0.01	2.55 ± 0.01	2.37 ± 0.01	2.21 ± 0.01	2.06 ± 0.01
0.6	3.01 ± 0.01	2.92 ± 0.01	2.75 ± 0.01	2.59 ± 0.01	2.45 ± 0.01
0.8	3.88 ± 0.01	3.79 ± 0.01	3.63 ± 0.01	3.47 ± 0.01	3.31 ± 0.01

Обозначения: C – содержание пропанола-2, мас. доли.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из табл. 1 видно, что устойчивость короната калия увеличивается с возрастанием концентрации спирта в смеси и уменьшается с ростом температуры. В табл. 2 приведены результаты статистической обработки температурной зависимости констант устойчивости комплексов калия с ДЦГ18К6.

На основе коэффициентов регрессии уравнения $\lg K = A + B/T$ были рассчитаны термодинамические характеристики реакции комплексообразования ДЦГ18-краун-6 + $K^+ \longleftrightarrow$ ДЦГ18-краун-6 K^+ (табл. 3). Реакция комплексообразования более экзотермична и более предпочтительна в водно-изопропанольных растворителях, чем в воде. Изменения энтропии, сопровождающие координацию лиганда с катионом, отрицательны и не благоприятствуют комплексообразованию. Таким образом, в воде и смесях вода–пропанол-2 между макроциклом и ионом калия образуются энтальпийно стабилизированные комплексы. Подтверждением этому служит также наличие энтропийно-энтальпийного компенсационного эффекта [4]. Так, для воды и водно-изопропанольных смесей, содержащих до 0.6 мас. доли пропанола-2, зависимость между энтальпийной и энтропийной составляющими энергии Гиббса комплексообразования $T\Delta S = \alpha\Delta H + (T\Delta S)_0$ характеризуется коэффициентами регрессии ($r = 0.83$), $(T\Delta S)_0 = 4.65$, $\alpha = 0.34$.

В табл. 4 приведены энергии Гиббса переноса реагентов, определяющие зависимость энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования из воды в водно-изопропанольный растворитель от его состава. Как следует из табл. 4, рост устойчивости короната калия определяется стабилизацией металлокомплексов с увеличением концентрации пропанола-2 в смешанном растворителе. Изменения энергии Гиббса переноса катиона и лиганда отрицательны, что затрудняет координацию лиганда с катионом. Таким образом, только благодаря синергическому сольватационному эффекту [5] реагентов происходит возрастание устойчивости коронатов калия в смесях вода–пропанол-2.

Таблица 2. Параметры статистической обработки температурной зависимости $\lg K = A + B/T$ для коронатов калия в смесях вода–пропанол-2 (моляльная шкала)

C	-A	B	$\lg K_{298}$	$D(x) \times 10^3$
0	2.188	1143.02	1.64 ± 0.01	0.26
0.2	2.452	1370.12	2.15 ± 0.01	0.37
0.4	2.646	1496.69	2.37 ± 0.01	0.02
0.6	2.100	1446.33	2.75 ± 0.01	0.03
0.8	1.263	1456.91	3.63 ± 0.01	0.12

Примечание. $D(x) = \sum (\lg K_{\text{эксп}} - \lg K_{\text{расч}})^2$; коэффициент корреляции равен 0.999; C – содержание пропанола-2, мас. доли; K – константа устойчивости.

Таблица 3. Термодинамические параметры (кДж/моль) реакции образования комплекса ДЦГ18-краун-6-эфира с ионом калия в смесях вода–пропанол-2 (моляльная шкала)

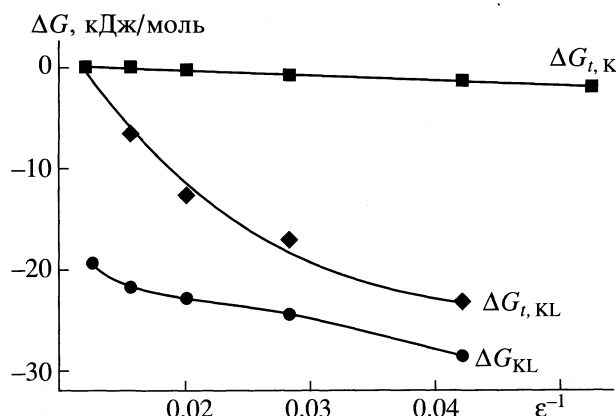
Параметр	283 K	288 K	298 K	308 K	318 K
Вода					
$-\Delta G \pm 0.11$	10.08	9.77	9.36	8.97	8.59
$-\Delta H \pm 1.2$	22	22	22	22	22
$-T\Delta S \pm 1.2$	12	12	12	13	13
0.2 мас. доли пропанола-2					
$-\Delta G \pm 0.18$	12.90	12.74	12.27	11.68	11.33
$-\Delta H \pm 2.0$	26	26	26	26	26
$-T\Delta S \pm 2.0$	13	14	14	14	15
0.4 мас. доли пропанола-2					
$-\Delta G \pm 0.04$	14.31	14.07	13.53	13.04	12.55
$-\Delta H \pm 0.4$	29	29	29	29	29
$-T\Delta S \pm 0.4$	14	15	15	16	16
0.6 мас. доли пропанола-2					
$-\Delta G \pm 0.05$	16.32	16.11	15.70	15.28	14.92
$-\Delta H \pm 0.5$	28	28	28	28	28
$-T\Delta S \pm 0.5$	11	12	12	12	13
0.8 мас. доли пропанола-2					
$-\Delta G \pm 0.11$	21.03	20.91	20.72	20.47	20.16
$-\Delta H \pm 1.2$	28	28	28	28	28
$-T\Delta S \pm 1.2$	7	7	7	7	8

Таблица 4. Энергии Гиббса (кДж/моль) переноса реакции комплексообразования ($\Delta\Delta G_{KL}$) и энергии Гиббса переноса катионов ($\Delta G_{trs, K}$, $\Delta G_{trs, KL}$) и лиганда ($\Delta G_{trs, L}$) из воды в водно-изопропанольные растворители при 298 К (рациональная шкала)

C	$\lg K_{KL}$	$-\Delta G_{KL}$	$-\Delta\Delta G_{KL}$	$-\Delta G_{trs, K}$	$-\Delta G_{trs, L}$	$-\Delta G_{trs, KL}$
0.0	3.38	19.32	0	0	0	0
0.07	3.83	21.85	2.5	-0.1	4.0	6.4
0.17	3.97	22.67	3.4	0.2	9.2	12.8
0.31	4.26	24.31	5.0	0.7	11.2	16.9
0.55	5.02	28.64	9.3	1.2	12.9	23.4

Примечание. Здесь и далее знаки зарядов катионов опущены; C – содержание пропанола-2, мол. доли.

Для выявления влияния диэлектрических [6] и химических свойств [5, 7–9] смешанного водно-изопропанольного растворителя на термодинамику процессов комплексообразования и сольватации в работе использованы рациональные термодинамические параметры [9]. На рисунке представлено влияние диэлектрической проницаемости водно-изопропанольных растворителей на энергию Гиббса реакции образования короната калия и энергии Гиббса переноса катионов – K^+ и KL^+ . Зависимость $\Delta G_{trs, K} = f(\epsilon^{-1})$ является практически линейной ($\Delta G_{trs, K} = 0.82 - 52.83/\epsilon$, $r = 0.986$, $\sigma^2 = 0.02$), что свидетельствует о преимущественном вкладе электростатических взаимодействий в сольвате катион калия – молекулы растворителя. Зависимости энергии Гиббса комплексообразования и энергии Гиббса переноса короната калия от диэлектрической проницаемости нелинейны. Кроме того, энергетика комплексообразования калий-иона с ДЦГ18-краун-6-эфиром существенно зависит от сольватационных свойств нейтрального лиганда при увеличении концентрации спирта в смеси (табл. 4).



Зависимость энергии Гиббса комплексообразования и переноса реагентов от значения обратной диэлектрической проницаемости смесей вода–пропанол-2 при 298.15 К.

Качественно зависимость энергетических параметров комплексообразования от эффектов среды (параметров сольватации) передается соотношением [10]

$$\Delta G_{ML} = \Delta G_{ML}(\text{вакуум}) + \Delta G_{c, ML} - \Delta G_{c, M} - \Delta G_{c, L} \quad (1)$$

Для описания влияния химических и электростатических свойств растворителя на термодинамику комплексообразования и сольватации нами было выбрано многопараметрическое уравнение вида

$$\Delta G_{KL} = A_0 + bE_T^N + cB_{KT} + d\epsilon^{-1}, \quad (2)$$

где A_0 – энергия Гиббса комплексообразования (ΔG) в инертном растворителе; b , c , d – коэффициенты регрессии, характеризующие чувствительность энергетических параметров процесса комплексообразования к изменению свойств растворителей; E_T^N – нормализованный эмпирический параметр полярности растворителей Димрота–Райхардта, отражающий в основном специфическую льюисову кислотность (акцепторные свойства растворителей); B_{KT} – сольватохромный параметр Камлета–Тафта, характеризующий льюисову основность (донорные свойства растворителей); ϵ – диэлектрическая проницаемость.

Замена воды на водно-органический растворитель (S) вызывает изменения в устойчивости комплексов ($\Delta\Delta G_{ML}$), обусловленные пересольватацией реагентов (ΔG_{trs}) (табл. 4):

$$\begin{aligned} \Delta\Delta G_{ML} &= \Delta G_{ML}(S) - \Delta G_{ML}(H_2O) = \\ &= \Delta G_{trs, ML} - \Delta G_{trs, M} - \Delta G_{trs, L}. \end{aligned} \quad (3)$$

Принимая во внимание (2), для термодинамических характеристик переноса реакции комплексообразования ($\Delta\Delta G_{ML}$) и термодинамических параметров переноса реагентов (ΔG_{trs}) из воды в неводный либо водно-органический растворитель можем записать

$$\Delta\Delta G_{ML}(\Delta G_{trs}) = b_i \Delta E_T^N + c_i \Delta B_{KT} + d_i \Delta \epsilon^{-1}, \quad (4)$$

где b_i , c_i , d_i – коэффициенты регрессии (табл. 5), описывающие чувствительность параметров переноса реакции и реагентов к изменению свойств смешанного растворителя.

Рост устойчивости короната калия ($\Delta\Delta G_{KL} < 0$) с увеличением концентрации пропанола-2 в смеси обусловлен, с одной стороны, электростатическими эффектами ($d_i < 0$, $\Delta \epsilon^{-1} > 0$), а с другой – донорными свойствами смешанного растворителя ($c_i > 0$, $\Delta B_{KT} < 0$). На термодинамику комплексообразования существенное влияние оказывают и электрофильные (акцепторные) свойства смесей вода–пропанол-2, неблагоприятствующие комплексообразованию между калием и ДЦГ18-краун-6-эфиром ($b_i > 0$, $\Delta E_T^N > 0$). Интересную информа-

Таблица 5. Коэффициенты регрессии уравнения $\Delta\Delta G_{KL} (\Delta G_{trs}) = b_i \Delta E_T^N + c_i \Delta B_{КТ} + d_i \varepsilon^{-1}$, устанавливающего связь между энергиями Гиббса переноса реакции (реагентов) и свойствами смешанных растворителей вода–пропанол-2

Параметры переноса	b_i	c_i	$-d_i$	r	σ^2
$\Delta\Delta G_{KL}$	39.58	27.68	316.85	1.000	10^{-4}
$\Delta G_{trs, K}$			40.47	0.974	0.01
$\Delta G_{trs, L}$	-17.51	-36.48		0.999	0.02
$\Delta G_{trs, KL}$	17.33	-12.42	351.95	0.999	0.01

цию можно извлечь из анализа коэффициентов регрессии уравнений, описывающих влияние свойств растворителей на сольватацию катиона, макроцикла и короната. Так, электростатические эффекты сольватации калий-иона хотя и незначительно, но снижают устойчивость комплекса KL^+ . Вместе с тем, вклад электростатической составляющей комплексного иона в девять раз больше, чем калий-иона и способствует росту устойчивости короната калия с увеличением концентрации спирта в смеси.

Электронодонорные и электроноакцепторные свойства растворителей вносят заметный вклад в энергетику сольватации как лиганда, так и его комплекса с катионом калия. Причем, если нуклеофильность молекул смешанного растворителя уменьшает энергию Гиббса переноса реагентов ($\Delta G_{trs} > 0$, так как $\Delta B_{КТ} < 0$), то электрофильность повышает энергию Гиббса сольватации лиганда ($\Delta G_{trs, L} < 0$, так как $\Delta E_T^N > 0$) и уменьшает энергию сольватации короната.

Таким образом, с химической точки зрения рост устойчивости короната калия с увеличением концентрации пропанола-2 в смешанном растворителе обусловлен основными свойствами растворителя по отношению к ДЦГ18-краун-6-эфиру. Кислотные (акцепторные) свойства растворителя по отношению к лиганду и металлокомплексу, наряду с донорными свойствами растворителя по отношению к лиганду не способствуют связыванию лиганда катионом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chock P.B. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1972. V. 69. № 7. P. 1939.
2. Lehn J.M., Sauvage J.P. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 23. P. 6700.
3. Беймс Р. Определение pH. Теория и практика. Л.: Химия, 1972. 400 с.
4. Inoue Y., Hakushi T. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1985. V. 2. № 7. P. 935.
5. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
6. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Иваново: АН СССР, ИХНР, 1988. Ч. II. 412 с.
7. Barthel J.M.G., Krenke H., Kunz W. Physical chemistry of electrolyte solutions. Darmstadt–Steinkopff N.Y.: Springer, 1998. 401 p.
8. Tanaka N., Oktaki H., Tamamushi R. Ions and molecules in solution. A Collection of Invited Papers. VI International Symposium on Solute–Solute–Solvent Interactions. Japan: Minoo, 1982. 470 p.
9. Комплексообразование в неводных растворах / Под. ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1989. 256 с.
10. Бондарев Н.В. // Укр. хим. журн. 1995. Т. 61. № 11. С. 14.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:548.76

ТЕРМОДИНАМИКА УРАНОБОРАТА НАТРИЯ

© 2002 г. Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, А. В. Князев,
О. В. Феоктистова, М. И. Алимжанов, М. А. Корнева

Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского

Поступила в редакцию 03.04.2001 г.

Методом реакционной калориметрии определена стандартная энтальпия образования при 298.15 К кристаллического NaBUO_5 (-2257.5 ± 4.0 кДж/моль). Методом адиабатической вакуумной калориметрии в интервале 10–300 К изучена теплоемкость и рассчитаны термодинамические функции этого соединения. Вычислена его стандартная энтропия [-452.7 ± 2.1 Дж/(моль К)] и функция Гиббса образования (-2122.5 ± 4.5 кДж/моль) при 298.15 К. Вычислены и проанализированы стандартные термодинамические функции реакций синтеза и термораспада уранобората натрия.

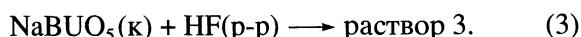
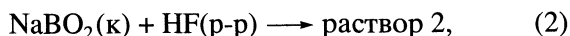
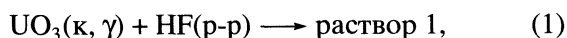
В данной работе приведены результаты определения стандартных энтальпий образования и измерения теплоемкости кристаллического уранобората натрия.

Ураноборат натрия получали твердофазной реакцией оксида урана (VI), оксида бора и карбоната натрия [1]. Синтез проводили в платиновом тигле, в который помещали реакционную смесь в атомном соотношении $1\text{U} + 2.4\text{Na} + 3.6\text{B}$ и прокачивали при 750°C в течение 8 ч. Избыток бора и щелочного металла отмывали кипящей дистиллированной водой в виде водорастворимых боратов, а осадок высушивали на воздухе в течение суток.

Элементный анализ проводили с помощью электронного микроскопа Philips SEM-515 с энергодисперсионным анализатором EDAX-9900 с погрешностью 2–5 ат. %. По данным элементного анализа, состав полученного соединения отвечал формульной единице NaBUO_5 . Рентгенофазовые исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3.0, CoK_α -излучение. По результатам рентгенофазового анализа NaBUO_5 имеет слоистое строение. В соответствии со структурными данными [1], слои состава $[\text{BUO}_5]_{2\infty}^n$ образованы пентагональными бипирамидами UO_7 , которые соединены между собой по общему ребру в бесконечные цепи, и треугольниками BO_3 , сочленяющими цепи в двумерные слои. Аксиальные связи в урановом полиэдре укорочены и направлены в межслоевое пространство. В этом пространстве находится атом натрия, имеющий октаэдрическую координацию, образованную слоевыми атомами кислорода. Индексирование рентгенограммы соединения было выполнено в ромбических осях. Параметры ромбической элементарной ячейки NaBUO_5 оказались равными: $a = 10.705$ (2), $b = 5.778$ (1), $c = 6.862$ (1) Å, что находится в соответствии со структурными данными [1].

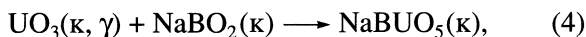
Термохимия уранобората натрия. Экспериментальный термохимический материал получали с использованием модернизированного калориметра конструкции С.М. Скуратова [2]. Все эксперименты проводили в тонкостенной тефлонной ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего ($V = 5 \text{ см}^3$), куда помещали навески исследуемых веществ, и внешнего ($V = 40 \text{ см}^3$) с раствором фтористоводородной кислоты. Смешивание реагентов проводили путем выбивания дна внутреннего сосуда. Изменение температуры в опытах регистрировали платиновым термометром сопротивления и цифровым вольтметром Щ-516. Адиабатические условия поддерживали с помощью высокоточного регулятора температур (ВРТ-2). Систематическую погрешность измерений оценивали в серии опытов по определению энтальпии растворения хлорида калия квалификации “ос. ч.” в бидистиллированной воде. Суммарная погрешность определения энтальпий изученных процессов, зависящая от абсолютной величины энтальпий реакций, продолжительности эксперимента и чистоты использованных реагентов, не превышала 1.5–2.0%.

Для расчета стандартной энтальпии образования уранобората натрия выбрали приведенную ниже термохимическую схему. При 298.15 К определяли энтальпии следующих реакций взаимодействия соединений с раствором фтороводородной кислоты (13.5 М):



Получены значения $-\Delta_r H^\circ = 113.5, 112.7, 113.0$ (113.1 ± 1.0); 135.9, 136.9, 136.4 (136.4 ± 1.2) и 192.0, 192.3, 191.4 (191.9 ± 1.1) кДж/моль для реакций (1), (2) и (3) соответственно; в скобках приведены средние значения.

По данным [3, 4], комплексообразование в растворах 2, 3 приводит к практически полному смещению равновесия реакций (2), (3) вправо. Реакция (1) в условиях калориметрического опыта также идет до конца с образованием иона уранила в водно-кислотном растворе [5]. Поскольку атомные соотношения элементов в левых частях уравнений (1)–(3) одинаковы, полагали, что составы образующихся растворов (1)–(3) идентичны. С учетом этих замечаний вычитание суммы уравнений (1) и (2) из уравнения (3) приводит к схеме реакции



энтальпия которой по закону Гесса равна

$$\Delta_f H_4^\circ(298) = \Delta_f H_1^\circ(298) + \Delta_f H_2^\circ(298) - \Delta_f H_3^\circ(298) = -57.5 \pm 2.0 \text{ кДж/моль.}$$

По величине $\Delta_f H_4^\circ(298)$ и известным энтальпиям образования кристаллических $\text{UO}_3(\gamma)$ (-1223.8 ± 1.2) [6] и NaBO_2 (-976.1 ± 3.3) [7] вычисляли стандартную энтальпию образования при 298.15 К кристаллического уранобората натрия:

$$\Delta_f H^\circ(298, \text{NaBUO}_5, \text{к}) = -2257.5 \pm 4.0 \text{ кДж/моль.}$$

Теплоемкость и термодинамические функции уранобората натрия. Теплоемкость измеряли с помощью универсальной теплофизической установки ТАУ-1 [8]. Вещество помещали в калориметрическую ампулу из нержавеющей стали объемом $V = 1.5 \text{ см}^3$. Температуру измеряли железородиевым термометром сопротивления. Калибровку калориметра осуществляли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной гелием до давления 8.5 кПа. Для проверки методики измерений изучали теплоемкость бензойной кислоты марки К-1. Полученные результаты совпали с надежными значениями теплоемкости бензойной кислоты в пределах 1.0–3.0% в интервале 10–40 К; 0.5% в интервале 40–80 К и 0.2–0.3% в интервале 80–300 К. Таким же был разброс экспериментальных значений теплоемкости изученного вещества около усредняющей кривой. Измеренная в 96 экспериментальных точках изобарная теплоемкость (C_p) уранобората натрия (табл. 1) монотонно возрастает в интервале 10–300 К без видимых аномалий. Экстраполяцию кривой теплоемкости ниже интервала измерений проводили по уравнению

$$C_p = 2.74 \times 10^{-3} T^{2.5}.$$

Значение степени в данном уравнении показывает, что безводные уранобораты занимают промежуточное положение между слоистыми и каркасными структурами [9]. Численным интегрированием зависимостей $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ вычисляли энтальпии нагревания и абсолютные энтропии изученного вещества. Функции Гиббса

Таблица 1. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости кристаллического NaBUO_5 (Дж/(моль К))

$T, \text{К}$	C_p	$T, \text{К}$	C_p	$T, \text{К}$	C_p
10.76	1.017	55.04	29.48	155.79	105.3
11.12	1.099	57.44	31.48	160.44	107.4
11.57	1.231	59.80	32.82	165.08	109.3
12.02	1.350	62.21	36.24	169.73	111.2
12.63	1.490	64.60	39.05	174.37	113.1
13.35	1.691	66.98	41.16	179.00	114.4
14.06	1.908	69.37	43.27	183.63	115.5
14.74	2.143	71.73	45.73	188.26	116.6
15.41	2.445	74.11	47.14	192.87	118.0
16.30	3.080	76.53	50.66	197.49	119.3
17.07	3.473	78.96	52.42	202.10	120.7
17.78	3.760	79.54	53.47	206.70	122.3
18.50	4.025	81.40	54.53	211.30	123.7
19.20	4.357	82.66	56.09	215.89	125.2
19.33	4.397	83.83	57.23	220.47	126.5
19.88	4.755	86.19	59.47	225.05	128.2
19.97	4.637	86.27	59.55	229.61	128.4
21.53	5.590	89.72	64.38	234.18	130.8
21.69	5.773	93.25	66.49	238.75	132.1
24.05	7.194	96.78	70.97	243.31	132.9
26.42	8.774	100.3	73.48	247.86	134.0
28.79	10.24	104.41	76.39	252.40	135.9
31.16	12.15	109.10	79.43	256.94	137.0
33.54	13.83	113.78	82.48	261.46	138.2
35.93	15.35	118.46	85.36	265.98	139.3
38.31	17.15	123.14	88.15	270.49	140.3
40.70	18.78	127.81	90.75	274.99	141.5
43.09	20.55	132.49	93.38	279.47	142.9
45.47	22.26	137.15	95.88	283.93	144.0
47.87	24.24	141.82	98.41	288.37	144.9
50.26	26.35	146.48	100.7	292.72	145.2
52.65	27.96	151.13	103.1	297.07	145.7

нагревания для каждой температуры вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Результаты расчетов вместе с усредненными значениями теплоемкости вещества для ряда температур приведены в табл. 2.

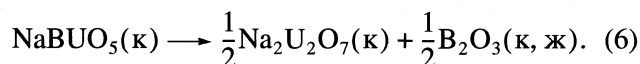
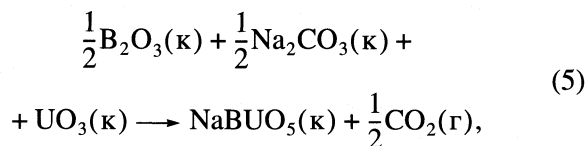
По абсолютным энтропиям уранобората натрия и соответствующих простых веществ ($51.30 \pm 0.21 \text{ Na}$ [7]; $5.86 \pm 0.29 \text{ B}$ [10]; $50.21 \pm 0.17 \text{ U}$ [11]; $205.037 \pm 0.033 \text{ O}_2$ [6]) вычисляли стандартную энтропию образования изученного соединения при 298.15 К.

$\Delta_f S^\circ(298, \text{NaBUO}_5, \text{к}) = -452.7 \pm 2.1 \text{ Дж/(моль К)}$. По этой величине и стандартной энтальпии обра-

Таблица 2. Теплоемкость и термодинамические функции кристаллического NaBUO₅

T, К	C_p , Дж/(моль К)	$H(T)-H(0)$, кДж/моль	$S(T)$, Дж/(моль К)	$-[G(T)-H(0)]$, кДж/моль
0	0	0	0	0
5	0.1513	0.000245	0.06846	0.000097
10	0.851	0.002465	0.3477	0.001012
15	2.333	0.01004	0.9429	0.004106
20	4.786	0.02748	1.929	0.01109
25	7.851	0.05891	3.319	0.02406
30	11.16	0.1064	5.04	0.04484
35	14.59	0.1707	7.017	0.07489
40	18.15	0.2525	9.196	0.1153
45	21.89	0.3525	11.55	0.1671
50	25.86	0.4718	14.06	0.2311
55	30.06	0.6115	16.72	0.3080
60	34.48	0.7727	19.52	0.3985
65	39.09	0.9566	22.46	0.5034
70	43.84	1.164	25.53	0.6233
75	48.68	1.395	28.72	0.7589
80	53.53	1.651	32.02	0.9107
90	63.06	2.234	38.88	1.265
100	72.0	2.910	45.99	1.689
110	80.09	3.671	53.24	2.185
120	87.2	4.508	60.52	2.754
130	93.32	5.412	67.75	3.395
140	98.57	6.372	74.86	4.109
150	103.1	7.381	81.82	4.892
160	107.0	8.432	88.60	5.744
170	110.5	9.519	95.19	6.663
180	113.8	10.64	101.6	7.648
190	116.9	11.79	107.8	8.695
200	120.0	12.98	113.9	9.804
210	123.0	14.19	119.8	10.97
220	126.1	15.44	125.6	12.20
230	129.2	16.72	131.3	13.49
240	132.3	18.03	136.9	14.83
250	135.3	19.36	142.3	16.22
260	138.2	20.73	147.7	17.67
270	140.8	22.13	153.0	19.18
273.15	141.6	22.57	154.6	19.66
280	143.1	23.55	158.1	20.73
290	144.9	24.99	163.2	22.34
298.15	145.8	26.17	167.2	23.69

зования вычисляли стандартную функцию Гиббса образования при 298.15 К уранобората натрия: $\Delta_f G^\circ(298, \text{NaBUO}_5, \text{к}) = -2122.5 \pm 4.5$ кДж/моль. По полученным нами и литературным данным (табл. 3) вычисляли стандартные термодинамические функции реакций синтеза и распада кристаллического уранобората натрия:



В расчетах использовали второе приближение [12], принимая алгебраическую сумму теплоемкости реагентов $[\Delta(vC_p)]$ при 298.15 К постоянной:

$$\Delta_f H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(298) + \Delta(vC_p)(T - 298.15),$$

$$\Delta_f S^\circ(T) = \Delta_f S^\circ(298) + \Delta(vC_p) \ln(T/298.15),$$

$\Delta_f H^\circ_5(298) = -29.5 \pm 4.5$ кДж/моль, $\Delta_f S^\circ_5(298) = 81.0 \pm 0.7$ Дж/(моль К), $\Delta_f G^\circ_5(298) = -53.5 \pm 4.5$ кДж/моль. Следовательно, с точки зрения термодинамики, реакция (5) синтеза уранобората натрия при стандартном давлении термодинамически разрешена уже при 298.15 К ($K_p(298) = 2.5 \times 10^9$).

Далее рассмотрим термодинамические функции реакции (6), которые приведены в табл. 4. При 723 К наблюдается плавление B_2O_3 ($\Delta_m H^\circ = 24.56$ кДж/моль, $\Delta_m S^\circ = 33.97$ Дж/(моль К) [10]), в связи с чем при данной температуре изменяется угловой коэффициент зависимости $\Delta_f G^\circ_6$, кДж/моль = $f(T)$:

$$\Delta_f G^\circ_6 = 19.01 + 0.0027T \quad (\text{при } 298 < T < 723 \text{ К}),$$

$$\Delta_f G^\circ_6 = 42.95 - 0.0306T \quad (\text{при } T > 723 \text{ К}).$$

По последнему уравнению вычисляли предельную температуру (температуру равновесности) указанной реакции: $T_{\text{пр}} = 1404 \pm 1$ К. Заме-

Таблица 3. Теплоемкость, абсолютная энтропия и энтальпия образования реагентов реакций (5) и (6) при 298.15 К

Соединения	$-\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль	$S^\circ(298)$, Дж/(моль К)	$C_p(298)$, Дж/(моль К)
$\text{B}_2\text{O}_3(\text{к})$ [10]	1272.9 ± 1.2	53.97 ± 0.29	62.76
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{к})$ [7]	1129.4 ± 0.3	134.98 ± 0.84	112.30
$\text{UO}_3(\text{к, } \gamma)$ [6]	1223.8 ± 1.2	98.62 ± 0.25	84.35
$\text{CO}_2(\text{г})$ [13]	393.51 ± 0.05	213.68 ± 0.04	37.11
$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7(\text{к})$ [14]	3203.8 ± 4.4	275.9 ± 0.8	227.3

Таблица 4. Термодинамические функции реакции (6)

T, K	$\Delta_r H^\circ(T),$ кДж/моль	$\Delta_r S^\circ(T),$ Дж/(моль К)	$\Delta_r G^\circ(T),$ кДж/моль
298.15	19.0 ± 4.5	-2.5 ± 0.6	20.0 ± 4.5
500	19.0	-2.5	20.5
700	19.0	-3.0	21.0
800	43.5	31.0	18.5
1000	43.0	31.0	12.5
1200	43.0	30.5	6.5
1400	43.0	30.5	0.0
1600	42.5	30.5	-6.0

Примечание. Величина $\Delta \nu C_p = -0.77$ Дж/К при 298.15 К.

тим, что определенная нами термографически температура распада ($T = 1388 \pm 20$ К) в пределах ошибки измерений совпадает с расчетным значением.

Таким образом, в результате выполненного исследования впервые изучена теплоемкость и рассчитаны стандартные термодинамические функции образования кристаллического NaBUO_5 . По полученным результатам вычислены и проанализированы термодинамические функции реакций синтеза и термического разложения изученного соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта N 00-03-32532).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gasperin M. // Acta Crystallogr. C. 1988. V. 44. P. 415.
2. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 1. С. 184–197.
3. Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора ${}^5\text{B}^{10,811}$. М.: Наука, 1964. С. 283.
4. Эристави Д.И., Броучек Ф.И. Аналитические методы определения бора. Тбилиси: Мецниереба, 1965. С. 127.
5. Уран. Методы его определения. М.: Атомиздат, 1964. 504с.
6. CODATA Key Values // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. № 1. P. 4–17.
7. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. X. Ч. 1. 229 с.
8. Мальшиев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибанин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
9. Тарасов В.В. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 24. С. 111.
10. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1971. Вып. V. 529 с.
11. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Вып. VIII. Ч. I. 527 с.
12. Карякин Н.В. Химическая термодинамика. Н. Новгород, 1992. Ч. 2. 191 с.
13. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1971. Вып. IV. Ч. 2. С. 431.
14. Кац Дж., Сиборг Г., Морсс Л. Химия актиноидов. Ч. 3. М.: Мир, 1999. С. 647.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЯДА КОНДЕНСИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2002 г. Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

Поступила в редакцию 13.04.2001 г.

С использованием известной информации, различных предположений и расчетных методов оценены основные термодинамические свойства и температурные зависимости приведенной энергии Гиббса для реальных и гипотетических углеродных соединений, образованных молекулами кластеров C_2 – C_5 (кластеритов) и молекулами фуллеренов C_{28} , C_{32} , C_{44} , C_{50} , C_{56} , C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} , C_{90} и C_{94} (фуллеритов).

Многие физические и химические свойства конденсированных углеродных соединений к настоящему времени известны или активно изучаются (см. например [1–6]), однако, термодинамические свойства и функции для многих из них оценены неполно. Поясним содержание термина “углеродные соединения”. Это, в первую очередь – фуллериты [1–6], т.е. конденсированные фазы веществ, содержащие молекулы фуллеренов одного сорта, например C_{24} , C_{60} , C_{70} и т.д. Каждый фуллерит имеет при определенных условиях свою упорядоченную структуру, например, типа кристаллов инертного газа [7] или молекулярного кристалла, и, подобно любой фазе индивидуального вещества, характеризуется структурными и фазовыми превращениями, обладает определенными физическими, химическими и термодинамическими свойствами. Поскольку фуллериты образуются при высоких температурах и давлениях с последующей закалкой до комнатных температур [1–6], то принято считать их метастабильными фазами.

Существование газообразных молекул (кластеров) C_2 – C_5 является установленным фактом [8, 9]. В связи с этим нами предложена гипотеза о возможности образования конденсированных фаз уг-

леродных соединений, содержащих кластеры одного сорта как структурных составляющих, которые, подобно фуллеритам, образуют упорядоченные структуры и характеризуются индивидуальными физическими, химическими и термодинамическими свойствами. Назовем их кластеритами, чтобы подчеркнуть их отличие от фуллеритов. Насколько нам известно, до настоящего времени кластериты не выявлены как индивидуальные фазы веществ при комнатных температурах, их свойства, в частности, термодинамические, неизвестны. Поэтому можно предполагать, что кластериты углерода являются метастабильными, как и фуллериты. В последующем тексте термин “фуллерит” обозначает фазы веществ, состоящие из молекул C_{28} , C_{32} , C_{44} , C_{50} , C_{56} , C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} , C_{90} и C_{94} , упоминания о возможности существования которых имеются в обзорах [1–6]; термин “кластерит” – гипотетические вещества, состоящие из молекул (кластеров) C_2 – C_5 .

Из [6] следует, что для фуллеритов C_{60} и C_{70} определены стандартные термодинамические характеристики и параметры структурных превращений в твердом состоянии (см. табл. 1), рассчитаны и представлены в табличной форме значения C_{pT} .

Таблица 1. Известные стандартные термодинамические свойства, характеристики плавления конденсированных соединений углерода (ΔH – в кДж/моль, S_{298}° и C_{p298}° – в Дж/(К моль))

Вещество	ΔH_{298}°	S_{298}°	$H_{298}^\circ - H_0^\circ$	C_{p298}°	$T_{пл}, K$	$\Delta H_{пл}$
C_1	0	5.74 (5.74)	1.05 (1.05)	8.536 (8.54)	4130 (5000)	100 (100)
$C_{60}[6]$	2346 ± 12	427.1	72.52	525.6	1730 [5]	
$C_{70}[6]$	2555 ± 22	452.7	77.12	625.6		

Примечание. Для C_1 приведены значения по [8], в скобках – по данным ИВТАНТЕРМО из БД АСТРА.BAS [9]. Для C_{70} величина ΔH структурного превращения при 340 К составляет ≈ 2.7 кДж/моль.

S_T , $H_T^\circ - H_0^\circ$ и $(G_T - H_0^\circ)/T$ в интервале 0–1000 К, оценена температура плавления фуллерита C_{60} , равная 1729 К [5]. Для углерода (C_1) известны основные термохимические характеристики и термодинамические функции (см. табл. 1). Они приведены в [8], а также в банках данных ИВТАНТЕРМО и АСТРА. BAS [9]. Для других конденсированных углеродных веществ сведений об их термодинамических свойствах нам обнаружить не удалось.

В представленной работе оценены основные термодинамические свойства перечисленных реальных и гипотетических углеродных веществ, а также температурные зависимости приведенной энергии Гиббса. Полученная информация введена в БД АСТРА OWN [10] для последующего применения в термодинамическом моделировании [9, 11].

При исследовании использованы следующие допущения и предположения.

1. Ранее [12] установлено, что для газообразных C_1 – C_5 , C_{60} и C_{70} [6, 9] выполняются закономерности

$$\lg \phi_j \approx A_j + B_j \lg n_j, \quad (1)$$

где ϕ_j – свойства (S_{298}° и $H_{298}^\circ - H_0^\circ$), A_j и B_j – численные коэффициенты, n_j – число атомов углерода в молекуле j -го углеродного вещества. Показано, что коэффициенты уравнений температурной зависимости теплоемкости

$$C_p = a + 10^{-3}bT - 10^5cT^{-2}, \quad (2)$$

также подчиняются уравнениям линейной регрессии типа

$$\lg y_j = A + B \lg n_j, \quad (3)$$

где $y_j = a_j$, b_j и c_j .

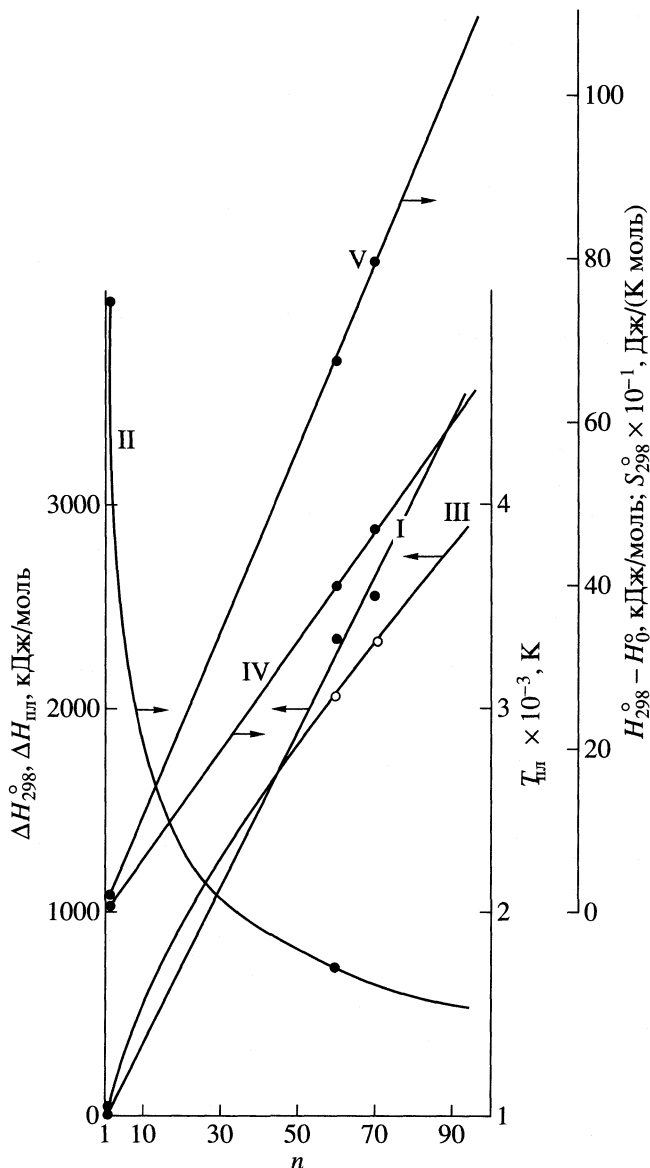
Мы предположили, что закономерности (1) и (3), выявленные для газообразных углеродных соединений, будут справедливы и для конденсированных.

2. На основе анализа работ [1–9] мы приняли, что кластериты и фуллериты плавятся по типу конгруэнтных соединений, а температуры плавления зависят от числа атомов углерода в структурной единице углеродного соединения:

$$\lg(T_{\text{пл}})_j \approx A_T + B_T \lg n_j \approx 3.7 - 0.26 \lg n_j \quad (4)$$

с учетом $T_{\text{пл}}(C_1) = 5000$ К и $T_{\text{пл}}(C_{60}) = 1730$ К [9]. Из (4) следует, что с увеличением числа атомов в молекуле кластерита или фуллерита ослабевают взаимосвязи между структурными единицами в самой фазе.

3. Мы приняли также, что изменение энтропии при плавлении j -го углеродного вещества будет



Изменение свойств реальных и гипотетических углеродных соединений в зависимости от числа атомов углерода в соединении: I – $\Delta H_{298}^\circ(j)$, II – $T_{\text{пл}}(j)$, III – $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$, IV – $S_{298}^\circ(j)$, V – $H_{298}^\circ - H_0^\circ$; n – число атомов углерода в молекуле углеродной фазы кластерита или фуллерита.

пропорционально числу атомов в молекуле (n_j) [10], т.е.

$$\Delta S_{\text{пл}}(j) \approx \Delta S_{\text{пл}}(C_1)n_j, \quad (5)$$

где $\Delta S_{\text{пл}}(C_1) \approx 20$ Дж/(К моль) (см. табл. 1). Оценку теплот плавления выполняли по уравнению

$$\Delta H_{\text{пл}}(j) \approx \Delta S_{\text{пл}}(C_1)n_j T_{\text{пл}}(j) = 20n_j T_{\text{пл}}(j). \quad (6)$$

Для фуллеритов C_{60} и C_{70} в [6] значения C_p рассчитаны через ~100 К в интервале 0–1000 К. Мы

Таблица 2. Рассчитанные по уравнениям (7), (8) и (9) величины S_{298}° и $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ и ΔH_{298}° соответственно (δ – их отклонения от приведенных в табл. 1)

Вещество	(7)	δ , %	(8)	δ , %	(9)	δ , %
C_1	5.74	0	1050	0	0	0
C_{60}	402.7	-5.7	67700	-6.7	2260	-3.7
C_{70}	472.6	+4.4	80920	+4.9	2642	+3.4

Таблица 3. Коэффициенты температурной зависимости (2) теплоемкости для веществ, состоящих из C_1 , C_{60} и C_{70}

Вещество	T , К	a	b	c
C_1	298–1200	15.8	6.48	8.16
	1200–5000	21.1	3.03	25.07
	5000–6000	27.0	–	–
C_{60}	298–1000	813.0	506.94	438.47
C_{70}	298–340	493.9	1187.82	197.38
	340–1000	1104.4	459.30	616.80

Примечание. Для C_1 приведены значения по данным БД АСТРА BAS [9], $T_{пл} = 5000$ К; для C_{60} – по данным [6], $T_{пл} = 1730$ К [5]; для C_{70} – по данным [6], при 340 К – структурное превращение.

Таблица 4. Анализ выполнения зависимостей (3) с использованием значений коэффициентов u в уравнении (2) по данным табл. 3

y	A	B	$\pm\delta$, %	A	B	δ , %
	298–1200 К			$T > 1200$ К		
a	1.200	0.980	5.1	1.320	0.914	5.5
b	0.812	1.032	8.6	0.480	1.216	9.5
c	0.914	0.994	6.3	1.400	0.726	7.6

Обозначение: $\pm\delta$ – среднее различие величин $C_p(T)$, рассчитанных по (3) и с использованием коэффициентов a , b , c из табл. 3.

Таблица 5. Рассчитанные термодинамические свойства конденсированных углеродных соединений

Соеди- нение	ΔH_{298}°	S_{298}°	$H_{298}^{\circ}-H_0^{\circ}$	$T_{\text{пл}}$, К	$\Delta H_{\text{пл}}$	a	b	c	a	b	c	$\frac{C_p}{(T>T_{\text{пл}})}$
						298–1200 К			1200 К– $T_{\text{пл}}$			
C ₂	38.30	11.8	2.130	4180	167.4	31.26	13.25	16.34	39.36	7.0	41.55	68.4
C ₃	76.58	18.0	3.230	3760	225.6	46.51	20.14	24.45	57.0	11.48	55.77	99.8
C ₄	114.87	24.2	4.330	3490	279.2	61.66	27.10	32.54	74.14	16.30	68.72	130.4
C ₅	153.16	30.5	5.445	3295	329.5	76.73	34.11	40.62	90.90	21.36	80.81	160.5
C ₂₈	1033.8	182.5	31.710	2110	1181.6	415.2	201.9	225.15	438.7	173.45	282.25	798.3
C ₃₂	1186.9	209.7	36.350	2040	1305.6	473.2	231.7	257.1	495.6	204.0	311.0	904.3
C ₄₄	1646.4	291.8	50.340	1875	1650.0	646.5	321.8	352.8	662.9	300.5	391.8	1215
C ₅₀	1876.2	333.3	57.360	1815	1815.0	732.8	367.2	400.7	745.0	351.0	430.0	1369
C ₅₆	2105.9	374.9	64.410	1760	1971.2	818.9	412.8	448.4	826.3	402.8	466.9	1520
C ₆₀	2259.0	402.7	67.700	1730	2076	876.2	443.25	480.3	880.1	438.05	490.8	1621.5
C ₇₀	2641.9	472.6	80.920	1660	2324	1019.0	519.7	559.8	1013.2	528.3	549.0	1870.3
C ₇₆	2871.7	514.7	88.020	1630	2477.6	1104.6	565.7	607.5	1092.2	583.9	582.7	2022
C ₈₄	3178.0	571.1	97.510	1585	2662.8	1218.4	627.3	671.0	1196.8	659.4	626.65	2217
C ₉₀	3407.7	613.5	104.620	1560	2808.0	1303.6	673.6	718.6	1274.7	717.1	658.8	2339
C ₉₄	3560.9	641.8	109.380	1540	2895.2	1360.4	704.5	750.4	1326.3	756.0	680.0	2462

Примечание. Величины ΔH приведены в кДж/моль, S_{298}° и C_p – в Дж/(К моль); a , b и c – коэффициенты уравнения (2) в указанных температурных интервалах.

полагали, что характер изменения $C_p(T)$ для этих фуллеритов при температурах, превышающих 1000 К, и вплоть до их температур плавления будет описываться зависимостью (2), рассчитанной по данным [6], для интервала 298–1000 К.

Коэффициенты уравнения (1) определены из имеющихся литературных данных [1–3] для свойств S_{298}° и $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$:

$$\lg(S_{298}^{\circ})_j \approx 0.759 + 1.03815 \lg n_j, \quad (7)$$

$$\lg(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})_j \approx 3.0217 + 1.02261 \lg n_j. \quad (8)$$

Из табл. 2 видно, что средние отклонения составляют <4%. Уравнения (7) и (8) применяли для расчета неизвестных характеристик углеродных веществ (см. рисунок).

Для расчета неизвестных значений ΔH_{298}° применяли зависимость

$$\Delta H_{298}^{\circ}(j), \text{ кДж/моль} \approx 38.289(n_j - 1), \quad (9)$$

полученную при анализе значений стандартной энтальпии образования C_1 , C_{60} и C_{70} (см. рисунок и табл. 2). Как видно из табл. 2, различие рассчитанных по (9) и известных значений ΔH_{298}° не превышает $\pm 4\%$. Температуры плавления кластеритов и фуллеритов рассчитывали по уравнению (4).

На рисунке показана тенденция изменения температур плавления углеродных соединений с ростом в их молекулах числа атомов углерода. Изменения $\Delta H_{пл}(j) = f(n_j)$ также показаны на рисунке.

Таблица 6. Коэффициенты температурной зависимости (10) приведенной энергии Гиббса для конденсированных реальных и гипотетических углеродных соединений, кал/(К моль); $\Phi_6 = \Phi_7 = 0$

Соединение	T, К	Φ_1	Φ_2	$-\Phi_3$	Φ_4	Φ_5
C ₂	298–1200	18.455	7.4714	0.0019531	0.31686	15.838
	1200–4180	22.207	9.4075	0.00497	0.4918	8.366
	4180–6000	37.914	16.348	0	–2.0934	0
C ₃	298–1200	27.515	11.1163	0.0029222	0.47154	24.072
	1200–3760	32.548	13.6235	0.00667	0.6858	13.72
	3760–6000	57.028	23.853	0	–2.8351	0
C ₄	298–1200	36.381	14.6846	0.003889	0.62386	32.389
	1200–3490	42.578	17.7201	0.00821	0.8743	19.48
	3490–6000	76.071	31.1668	0	–3.5257	0
C ₅	298–1200	45.484	18.339	0.00485546	0.77836	40.766
	1200–3295	52.602	21.7258	0.00966	1.0454	25.527
	3295–6000	95.245	38.3609	0	–4.1788	0
C ₂₈	298–1200	248.343	99.2354	0.0269065	4.21937	241.28
	1200–2110	262.321	104.8521	0.03373	4.5175	207.28
	2110–6000	532.17	190.7988	0	–15.1367	0
C ₃₂	298–1200	283.261	113.0977	0.0307246	4.80945	276.892
	1200–2040	296.756	118.4516	0.03717	5.0826	243.788
	2040–6000	607.674	216.1334	0	–16.7048	0
C ₄₄	298–1200	387.086	154.2785	0.0421611	6.56643	384.564
	1200–1875	397.53	158.4373	0.04682	6.7756	359.109
	1875–6000	832.786	290.3925	0	–21.0431	0
C ₅₀	298–1200	439.764	175.1437	0.0478852	7.45178	438.819
	1200–1815	447.434	178.0597	0.05139	7.5813	419.458
	1815–6000	945.629	327.1995	0	–23.1136	0
C ₅₆	298–1200	491.759	195.7221	0.0535855	8.32748	493.312
	1200–1760	496.455	197.4908	0.0558	8.4045	481.36
	1760–6000	1057.619	363.2894	0	–25.0725	0
C ₆₀	298–1200	532.192	209.4172	0.0573977	8.82993	529.701
	1200–1730	534.641	210.3493	0.05865	8.8732	523.485
	1730–6000	1138.223	387.5484	0	–26.4344	0
C ₇₀	298–340	293.709	118.044	0.0235879	4.51811	1419.49
	340–1200	611.307	243.5472	0.066898	10.34538	621.061
	1200–1660	607.377	242.1611	0.06561	10.3055	631.337
	1660–6000	1316.983	447.0132	0	–29.4216	0
C ₇₆	298–1200	664.486	264.0061	0.0725985	11.23635	676.032
	1200–1630	682.927	284.9431	0.06964	14.0126	697.78
	1630–6000	1437.752	483.2704	0	–32.2699	0
C ₈₄	298–1200	733.391	291.205	0.0801869	12.39473	749.646
	1200–1585	718.769	286.0426	0.07489	12.2393	788.005
	1585–6000	1578.385	529.8765	0	–33.4969	0
C ₉₀	298–1200	785.0	311.5683	0.0858753	13.26252	804.976
	1200–1560	765.282	304.6611	0.07873	13.0631	856.959
	1560–6000	1684.325	559.0353	0	–36.2317	0
C ₉₄	298–1200	819.402	325.1439	0.0896755	13.84114	841.902
	1200–1540	796.085	316.9939	0.08126	13.6092	903.445
	1540–6000	1763.473	588.4329	0	–36.2677	0

Коэффициенты a , b , c температурных зависимостей теплоемкостей C_1 , C_{60} и C_{70} , рассчитанные по данным [6, 9], приведены в табл. 3, а коэффициенты A и B уравнения (3), рассчитанные по данным табл. 3, и результаты проверки их применимости даны в табл. 4. Приведенные в ней коэффициенты A и B можно применять для оценки неизвестных значений a , b и c температурной зависимости теплоемкости углеродных соединений.

В табл. 5 сведены результаты оценки термодинамических свойств реальных и гипотетических конденсированных соединений углерода, полученных на основе описанных выше методов их расчета.

Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса аппроксимированы в форме

$$\Phi^* = \varphi_1 + \varphi_2 \ln x + \varphi_3/x^2 + \varphi_4/x + \varphi_5 x + \varphi_6 x^2 + \varphi_7 x^3, \quad (10)$$

где φ_i – численные коэффициенты, $x = T \times 10^{-4}$, К, даны в табл. 6 и введены в БД АСТРА. OWN [10].

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1991. Т. 161. № 7. С. 173.
2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Там же. 1993. Т. 163. № 2. С. 33.
3. Соколов В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 5. С. 455.
4. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1995. Т. 165. № 9. С. 977.
5. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. // Там же. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195.
6. Дикий В.В., Кабо Г.Я. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 2. С. 107.
7. Воробьев В.С., Елецкий А.В. // ТВТ. 1995. Т. 33. № 6. С. 862.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1979. Т. II. Кн. 2. С. 239–247.
9. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
10. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА. OWN). Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1997. 230 с.
11. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Челябинск: Изд. Южно-Уральского гос. ун-та, 1999. 257 с.
12. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. // Журн. физ. химии. В печати.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО L-АСПАРАГИНА И ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

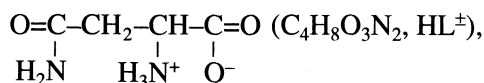
© 2002 г. О. Ю. Зеленин, Л. А. Кочергина, А. В. Волков, Д. Р. Закиров

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 10.05.2001 г.

Определены энергии сгорания и образования кристаллического L-аспарагина методом бомбовой калориметрии в среде кислорода. Рассчитаны стандартные энтальпии сгорания и образования кристаллической α -аминокислоты. Измерены теплоты растворения кристаллического L-аспарагина в воде и в растворе гидроксида калия при 298.15 К прямым калориметрическим методом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования L-аспарагина и продуктов его диссоциации в водном растворе.

Потребность в термохимических данных биологически важных соединений, в частности аминокислот, велика. Однако работы по экспериментальному определению их термодинамических свойств немногочисленны. Цель настоящей работы – определение стандартных энтальпий сгорания и образования кристаллического L-аспарагина:



а также стандартных энтальпий образования этой аминокислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали препарат L-аспарагина фирмы “Reanal” марки “хроматографически чистый”. Вещество высушивали при 343 К до постоянной массы, прессовали в таблетки и вновь подвергали термической обработке при той же температуре. Теплоту сгорания измеряли в жидкостном калориметре типа В-08-МА с изотермической оболочкой и стационарной калориметрической бомбой [1]. Энергетический эквивалент калориметра (8462.1 ± 2.6 кДж/В) определяли путем сжигания бензойной кислоты марки К-1, синтезированной во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева (г. Санкт-Петербург). Кислота аттестована на содержание основного вещества $99.995 \pm 0.001\%$ при доверительной вероятности 0.95. Значение теплоты сгорания бензойной кислоты принято равным 26460.4 ± 4.5 кДж/кг, при взвешивании в воздухе со стальными разновесами или 26434.4 ± 4.5 кДж/кг при приведении к вакууму.

Сжигание препаратов проводили при давлении кислорода в бомбе 2.9×10^6 Па. В калориметрическую бомбу вводили постоянный объем (1 мл) дистиллированной воды. Инициирование реакции

горения осуществляли путем разрядки конденсатора на медную проволоку, поправка на теплоту сгорания которой равнялась 0.002 кДж, что составляло не более 0.043% от валового измеряемого теплового эффекта. Для полного сгорания аминокислоты в платиновый тигель наряду с таблеткой исследуемого вещества помещали вспомогательное вещество, в качестве которого использовали бензойную кислоту. Калориметрический сосуд заполняли постоянным количеством дистиллированной воды (2985.0 ± 0.1 г).

Результаты гравиметрического анализа на содержание оксида углерода (IV) в продуктах сгорания (выделившегося в результате сгорания исследуемого и вспомогательного веществ) по методике Россини [2] сопоставляли с расчетным значением m_{CO_2} . Как видно из табл. 1, отношение $m_{\text{CO}_2}^{\text{эксп}}/m_{\text{CO}_2}^{\text{теор}}$ лежит в пределах 0.9986–1.0011, что свидетельствует как о чистоте препаратов, так и о полноте сгорания исследуемого соединения. Экспериментальные данные по определению теплоты сгорания исследуемой аминокислоты представлены в табл. 1.

Измерения теплот растворения кристаллического L-аспарагина проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [3]. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 40.02 мл. Навески аминокислоты взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 5×10^{-5} г. Перед взятием навески препарат высушивали до постоянной массы при 343 К. Содержание H_2O в аминокислоте составляло не более 0.2–0.3%. Бескарбонатный раствор КОН приготавливали из реактива марки “х. ч.” по обычной методике [4]. Экспериментальные данные представлены в табл. 2 и 3. Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0.95. Равновесный состав

Таблица 1. Теплота сгорания L-аспарагина

№	m , г	$m_{\text{б.к.}}$, г	$\Delta T_{\text{испр.}}$, мКВ	$q_{\text{HNO}_3} \times 10^3$, кДж	α	$-\Delta_c U^B$, кДж/моль
1	0.15971	0.09838	563.6	3.8	1.0001	1983.11
2	0.16018	0.10841	561.7	3.6	1.0011	1981.40
3	0.16321	0.09912	564.2	3.2	0.9995	1984.21
4	0.16932	0.08134	570.1	4.1	0.9986	1987.21
5	0.17003	0.09013	573.4	4.0	1.0004	1983.05

$$\Delta_c U^B = -1983.79 \pm 3.26 \text{ кДж/моль}$$

Обозначения: m – масса навески аминокислоты, $m_{\text{б.к.}}$ – масса навески бензойной кислоты, $\Delta T_{\text{испр.}}$ – исправленный подъем температуры, q_{HNO_3} – поправка на теплоту образования раствора азотной кислоты, $\alpha = m_{\text{CO}_2}^{\text{эксп}}/m_{\text{CO}_2}^{\text{теор}}$.

Таблица 2. Тепловые эффекты растворения L-аспарагина в воде при 298.15 К (кДж/моль)

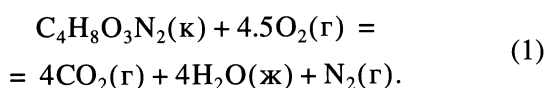
m , г	$m_{\text{HL}^\pm} \times 10^3$	h	$\Delta_{\text{sol}} H$	$-\Delta_f H^\circ$
0.00910	1.514	36640	7.75	762.53
0.00918	1.528	36320	7.81	762.47
0.01015	1.689	32850	7.83	762.45
0.01023	1.703	32600	7.76	762.52
0.01059	1.762	31490	7.72	762.56
0.01465	2.430	22760	7.85	762.43
0.01638	2.726	20360	7.78	762.50
0.01902	3.165	17530	7.77	762.51
0.02010	3.335	16590	7.80	762.48
0.02436	4.055	13690	7.73	762.55

Обозначения: $m_{\text{HL}^\pm}$ – концентрация $\text{HL}^\pm$, моль/кг H_2O ; h – разведение, моль H_2O /моль $\text{HL}^\pm$; $\Delta_f H^\circ \equiv \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ К})$.

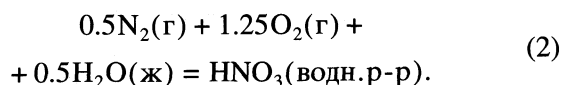
растворов рассчитывали с использованием программы RRSU [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значение энергии сгорания отнесено к реакции сгорания, которую можно представить схемой



Большая часть азота, входящего в состав соединения ($\approx 90\%$), выделяется в свободном виде (N_2) и лишь небольшая его часть обнаруживается в конечных продуктах в виде азотной кислоты, образующейся по уравнению:

**Таблица 3.** Тепловые эффекты (кДж/моль) растворения L-аспарагина в растворе КОН при 298.15 К и различных концентрациях КОН (c , моль/л)

m , г	$\Delta_{\text{sol}} H$	m , г	$\Delta_{\text{sol}} H$
$c = 0.01354$		$c = 0.03187$	
0.04068	7.31	0.09575	7.36
0.04075	7.32	0.09583	7.36
0.04078	7.42	0.09585	7.42
$c = 0.01712$		$c = 0.04222$	
0.05143	7.40	0.12685	7.39
0.05148	7.35	0.12689	7.45
0.05151	7.39	0.12700	7.36
$c = 0.02503$		$c = 0.05900$	
0.07220	7.36	0.17725	7.38
0.07223	7.34	0.17730	7.46
0.07229	7.35	0.17742	7.42

Тепловой эффект реакции (2) при 298.15 К и разведении 1 : 500 H_2O , равный 64.0 кДж/моль [6], учитывался при расчете величины $\Delta_c U^B$.

Энергию сгорания определяли по формуле

$$\begin{aligned} -\Delta_c U^B(\text{к}, 298 \text{ К}) = \\ = [W\Delta T_{\text{испр}} - q_{\text{в.в}} - q_{\text{HNO}_3}]M/m, \end{aligned} \quad (3)$$

где W – энергетический эквивалент калориметра, кДж/В; $\Delta T_{\text{испр}}$ – исправленный подъем температуры, В; $q_{\text{в.в}}$ – поправка на теплоту сгорания вспомогательных веществ (медная проволока и бензойная кислота), кДж; q_{HNO_3} – поправка на теплоту образования раствора азотной кислоты, кДж; m – масса исследуемого образца, г; M – молярная масса исследуемого соединения, г/моль. При расчете энергии сгорания вещества в стандартных условиях (1×10^5 Па, 298 К), учитывали поправку Уошберна [7].

Стандартную энтальпию сгорания вычисляли по формуле

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta n RT, \quad (4)$$

где Δn – изменение количества молей газа в химическом уравнении (1), выражающем процесс сгорания вещества. Стандартную энтальпию образования исследуемой аминокислоты в кристаллическом состоянии рассчитывали по формуле:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = \\ = 4\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{г}, 298.15 \text{ К}) + \\ + 4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ К}) - \\ - \Delta_c H^\circ(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2, \text{к}, 298.15 \text{ К}) \end{aligned} \quad (5)$$

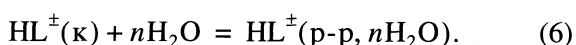
Стандартные энтальпии образования CO_2 и H_2O взяты из справочника [6]: $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{г}, 298.15 \text{ К}) = -393.51 \pm 0.05$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ К}) = -285.83 \pm 0.04$ кДж/моль.

Численные значения стандартных энтальпий сгорания и образования L-аспарагина в кристаллическом состоянии составили соответственно -1946.84 ± 3.03 и -770.28 ± 3.03 кДж/моль. Погрешность среднего, характеризующая случайную погрешность эксперимента, рассчитывали по формуле:

$$s = t_{p,f} [\Sigma \Delta^2 / n(n-1)]^{1/2},$$

где $t_{p,f}$ – критерий Стьюдента при доверительной вероятности 0.95 и числе степеней свободы $f = 5$. Результаты расчета приведены в табл. 1. Погрешность определения составляет, как видно, 0.12%.

Процесс растворения L-аспарагина в воде можно представить схемой:



Стандартные энтальпии образования растворов L-аспарагина при различных разведениях рассчитывали по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{р-р}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ К}) + \\ + \Delta_{\text{sol}} H(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ К}), \end{aligned} \quad (7)$$

где $\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ К})$ – стандартная энтальпия образования кристаллического L-аспарагина; $\Delta_{\text{sol}} H(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ К})$ – теплоты растворения аминокислоты в воде (табл. 2). Результаты расчета приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, теплота образования L-аспарагина в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависит от величины разведения, что неудивительно для столь больших разбавлений.

Энтальпии образования цвиттер-иона L-аспарагина в гипотетическом недиссоциированном состо-

Таблица 4. Стандартные энтальпии образования L-аспарагина и продуктов его диссоциации в водном растворе при 298.15 К, кДж/моль

Частица	Состояние	$-\Delta_f H^\circ \pm 3.03$
$\text{HL}^\pm$	кристаллическое	770.28
$\text{HL}^\pm$	р-р, H_2O , гип. недисс.	762.58
H_2L^+	р-р, H_2O , гип. недисс.	766.42
L^-	р-р, H_2O	721.82

янии в водном растворе при конечных разведениях находили по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{р-р}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ К}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{р-р}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) + \\ + \alpha(\text{H}_2\text{L}^+) \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+) - \alpha(\text{L}^-) \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm), \end{aligned} \quad (8)$$

где $\alpha(\text{H}_2\text{L}^+)$ и $\alpha(\text{L}^-)$ – доли частиц H_2L^+ и L^- соответственно; $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+)$ и $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm)$ – тепловые эффекты ступенчатой диссоциации частиц H_2L^+ и $\text{HL}^\pm$ соответственно. Значения $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+)$ и $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm)$ определены ранее [8]. При расчете равновесного состава растворов были использованы наиболее вероятные значения констант кислотной и основной ионизации L-аспарагина: $\text{p}K_1^\circ = 2.16 \pm 0.04$, $\text{p}K_2^\circ = 8.97 \pm 0.08$ при 298.15 К и $I = 0$ [8]. Суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части уравнения (8) не превышал 0.1 кДж/моль и практически не изменялся в исследуемой области концентраций.

Стандартные энтальпии образования L-аспарагина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных по уравнению (8), на нулевое значение моляльности раствора $m_{\text{HL}^\pm}$ (рис. 1). В результате МНК найдена величина $\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ К}) = -762.34 \pm 3.03$ кДж/моль.

Стандартную энтальпию образования частицы L^- в водном растворе определяли, используя данные о теплоте растворения биолиганда в растворах щелочи при соотношении эквивалентов не ме-

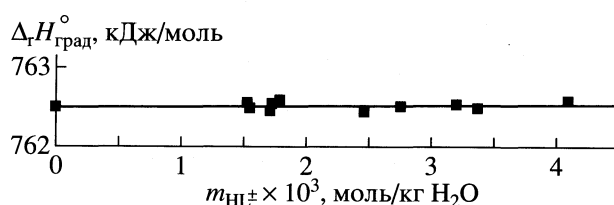


Рис. 1. Графическое определение стандартной энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ К})$ L-аспарагина в водном растворе.

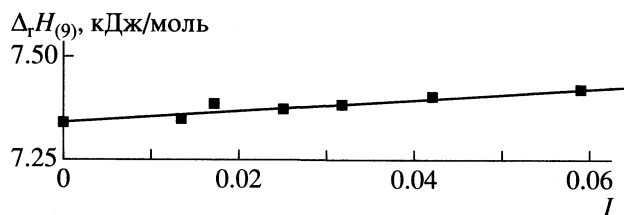
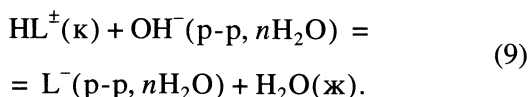


Рис. 2. Графическое определение теплового эффекта растворения $\text{HL}^\pm(\kappa)$ в растворе KOH при бесконечном разведении.

нее 1 : 2 (табл. 3). Процесс растворения L-аспарагина в растворе KOH можно представить схемой:



Расчет показал, что полнота протекания реакции (9) составляла не менее 99.9%. Тепловой эффект реакции (9) в стандартном состоянии находили экстраполяцией теплот растворения L-аспарагина в водных растворах KOH при фиксированных значениях ионной силы на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром [9]:

$$\Delta_r H - \Delta z^2 \Psi(I) = \Delta_r H^\circ + bI, \quad (10)$$

где $\Delta_r H$ и $\Delta_r H^\circ$ – тепловые эффекты реакции при конечном и нулевом значениях ионной силы раствора I ; Δz^2 – разность сумм квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ; $\Psi(I)$ – функция ионной силы, рассчитанная теоретически.

Поскольку в реакции (9) $\Delta z^2 = 0$, тепловые эффекты растворения аминокислоты при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению

$$\Delta_r H_{(9)} = \Delta_r H_{(9)}^\circ + bI. \quad (11)$$

Результаты графической экстраполяции представлены на рис. 2.

Используя полученные величины $\Delta_r H_{(9)}^\circ$ и величины $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K})$, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K})$, рекомендованные в справочнике [6], рассчитали стандартную энтальпию образования аниона L^- :

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \kappa, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_r H_{(9)}^\circ - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (12)$$

Подставляя численные значения, получаем

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= -770.28 - 230.04 - 7.33 + 285.83 = \\ &= -721.82 \pm 3.03 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Стандартную энтальпию образования частицы $\text{HL}^\pm$ рассчитывали также по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ &- \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm, 298.15 \text{ K}) = \\ &= -721.82 - 40.76 = -762.58 \pm 3.03 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Значение стандартной энтальпии образования цвиттер-иона аминокислоты в стандартном растворе в гипотетически недиссоциированном состоянии удовлетворительно согласуется с ранее полученной величиной по результатам определения теплот растворения кристаллического L-аспарагина в воде. В качестве наиболее вероятной принята средневзвешенная величина по результатам двух независимых определений (табл. 4).

Стандартную энтальпию образования частицы H_2L^+ рассчитывали по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) - \\ &- \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+, 298.15 \text{ K}) = \\ &= 762.58 - 3.84 = -766.42 \pm 3.03 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Значения стандартных энтальпий образования L-аспарагина и продуктов его диссоциации в водном растворе (табл. 4) получены впервые. Они являются ключевыми величинами в термохимии изучаемого класса соединений и открывают возможность проведения строгих термодинамических расчетов в системах с участием биополимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.П., Бородин В.А., Коннышев С.Б. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 8. С. 2243.
2. Rossini F.D. Experimental Thermochemistry / Ed. by F.D. Rossini. N. Y.; L.: Wiley, 1956. Ch. 1.
3. Черников В.В. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
4. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
5. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
6. Термические константы веществ. Вып. III / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: ВИНТИ, 1965–1971.
7. Александров Ю.И., Олейник В.Н., Усвяцева Т.Р. // Тр. метрологических институтов СССР. М.; Л.: Изд-во стандартов, 1971. В. 29. (189). С. 155.
8. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Грошева С.Г. и др. // Межвуз. сб. науч. тр. "Специфика сольватационных процессов в растворах". Иваново, 1991. С. 83–87.
9. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 200.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.16:541.127

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ПОЛИМЕТИЛЕНМОЧЕВИНЫ С ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДОЙ

© 2002 г. С. А. Кондратов

Филиал Восточно-Украинского Национального университета, Рубежное

E-mail: kondrat@rfvnu.sed.lg.ua

Поступила в редакцию 29.12.2000 г.

Методом седиментометрии установлено, что образование осаждаемых частиц полиметиленимочевины протекает как каталитический процесс. При длительном взаимодействии этого вещества с водой происходит изменение дисперсионного состава. Разработаны теоретические основы использования метода седиментометрии для исследования кинетики образования осаждаемых частиц и интегральный метод восстановления функции распределения частиц по размерам.

Повышенная реакционная способность твердой полиметиленимочевины (ПММ) по отношению к нуклеофильным реагентам в воде во многом обусловлена обменными взаимодействиями полимера с дисперсионной средой [1, 2]. Обменные взаимодействия играют существенную роль также в формировании дисперсионного состава ПММ на стадии образования при поликонденсации мочевины с формальдегидом. Последнее может проявиться в изменении седиментационных свойств частиц ПММ в зависимости от pH среды и длительности контакта с ней. В настоящей работе рассмотрены теоретические и практические аспекты использования седиментации для количественного изучения взаимодействия ПММ с дисперсионной средой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реактивы использовали квалификации “ч. д. а”. В стакан объемом 250 мл наливали раствор мочевины и соляной кислоты. Стакан помещали в пенопластовый кожух для демпфирования возможных механических и температурных толчков, добавляли раствор формальдегида, перемешивали и начинали отсчет времени. Стакан накрывали стеклянной крышкой, сквозь отверстие в которой пропускали хвостовик чашки и закрепляли его на коромысле торсионных весов с ценой деления 1 мг, выставляли первоначальную массу и нулевой уровень хвостовика по катетометру. Спустя 15–60 мин, в зависимости от концентрации кислоты в растворе, начиналось образование коллоидного раствора (помутнение), а затем – осаждение частиц на чашке и увеличение массы, которое фиксировали в зависимости от времени. После каждого измерения увеличивали показания весов на 5–7 мг и фиксировали по катетометру время достижения концом хвостовика нулевого уровня.

Измерения проводили в течение 2–3 ч. Затем систему оставляли на сутки для полного осаждения. Наблюдались наросты в виде “шубы” на чашке и на хвостовике. Для определения массы частиц систему взбалтывали и определяли массы чашки с частицами после полного осветления (1–2 ч).

На графике зависимости доли осевших частиц от времени отмечали линейный участок: скорость ω_0 рассчитывали как тангенс угла наклона методом наименьших квадратов. Относительная погрешность в определении этой величины в параллельных опытах не превышала 10 отн. %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Седиментация как метод изучения кинетики. Рассмотрим закономерности осаждения твердых частиц, которые непрерывно образуются со скоростью $W(t)$ (кг/(м³ с)) в столбе истинного или коллоидного раствора высотой H (м). Будем считать, что образующиеся частицы монодисперсны, их осаждение протекает с постоянной линейной скоростью u (м/с), а скорость образования $W(t)$ постоянна по высоте столба и зависит только от времени, отсчитываемого от начала процесса (а через него – от текущей концентрации в исходном растворе реагентов, образующих осаждаемые твердые частицы).

Разделим столб жидкой фазы на последовательные зоны малой длины $\Delta H \rightarrow 0$, так, что внутри каждой зоны концентрация c (кг/м³) одинакова во всех точках. В произвольной i -й зоне за период времени $\Delta t \rightarrow 0$ происходит накопление твердой фазы за счет ее образования в этой зоне из раствора и осаждения из $(i-1)$ -й зоны. Одновременно протекает осаждение в $(i+1)$ -ю зону (рис. 1). Аналогичное описание используется при выводе общего уравнения гомогенного реактора идеального вытеснения [3]. Поэтому уравнение, описы-

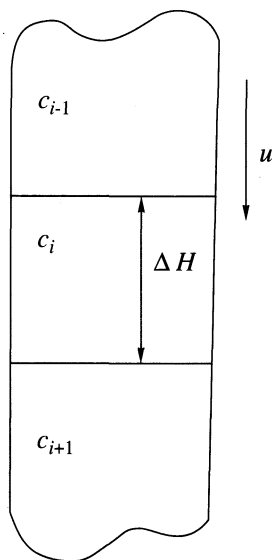


Рис. 1. Модель осаждения.

вающее этот реактор, будет применимо для описания осаждения в условиях непрерывного образования осаждаемых частиц:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u \frac{\partial c}{\partial H} + W(t). \quad (1)$$

Так как скорость образования по высоте одинакова, в момент времени $t = 0$ градиент концентрации твердой фазы: $\left[\frac{\partial c}{\partial H}\right]_{t=0} = 0$, отсюда:

$$\left[\frac{\partial c}{\partial t}\right]_{t=0} = W(t=0) = W_0. \quad (2)$$

Рассмотрим тонкий слой толщиной Δh на глубине H (его объем $V = S\Delta h$). Через длительное время $t \rightarrow \infty$ образование и осаждение частиц полностью закончатся, в слое накопится $M_\infty = c_\infty V$ (кг) частиц осадка. При этом:

$$M_\infty = \left[\int_0^\infty W(t) dt \right] S \Delta h; \quad c_\infty = \int_0^\infty W(t) dt. \quad (3)$$

Разделив обе части (2) на c_∞ , получим

$$\left[\frac{d\eta}{dt}\right]_{t=0} = \frac{W(0)}{c_\infty} = \omega_0, \quad (4)$$

где $\eta = c/c_\infty$ – доля частиц, осевших к моменту времени t , которая в седиментационном анализе определяется как отношение массы частиц, осевших к моменту времени t , к общей массе осадка.

Величины, входящие в (4), не зависят от вязкости среды и дисперсионного состава осаждаемой фазы. Величина ω_0 характеризует начальную скорость образования осадка и имеет размерность

константы скорости первого порядка (с^{-1}). Ее можно называть удельной начальной скоростью образования осадка. Получение осаждаемых частиц, включающее промежуточные стадии (гомогенную реакцию, образование коллоидного раствора) можно качественно рассматривать как аналог двухстадийной гомогенной реакции:



В соответствии с этой моделью, величину ω_0 можно рассматривать как производную в точке перегиба кинетической кривой накопления осаждаемых частиц. Ее можно рассчитать как тангенс угла наклона прямолинейного участка зависимости η от t в начальной фазе осаждения. Эта линейная зависимость не проходит через начало координат, что создает определенные трудности при проведении экспериментов: требуется “поймать” участок времени, на котором начинается осаждение.

Влияние катализатора на скорость образования осаждаемых частиц ПММ. Мы исследовали влияние концентрации катализатора (HCl) на закономерности образования осаждаемых частиц ПММ. С увеличением концентрации кислоты уменьшается период индукции начала осаждения, который определяли экстраполяцией прямолинейного участка кривых осаждения на ось времени, так при $[HCl] = 0.0109, 0.029, 0.044, 0.044$ (в присутствии 0.33 M KCl), 0.091 M , $\tau = 127, 62, 55, 52, 34$ мин соответственно.

Ранее [4] установлено, что с увеличением концентрации кислоты уменьшается период индукции образования коллоидного раствора ПММ. Концентрация кислоты влияет на стадию осаждения: с ее увеличением уменьшается период индукции начала осаждения и происходит пропорциональное увеличение значения ω_0 (рис. 2). Последнее не связано с изменением ионной силы раствора: добавление KCl не влияет на ω_0 .

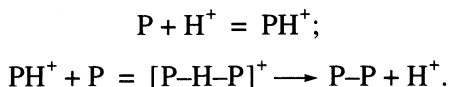
В соответствии с моделью (5),

$$\omega_0 = \frac{1}{c} \frac{dc}{dt} = k_1 \left[\frac{k_2}{k_1} \right]^{k_1/(k_2-k_1)}. \quad (6)$$

Рассмотрим два случая: реакция $A \rightarrow B$ – каталитическая, а $B \rightarrow C$ не каталитическая: $k_1 = k'_1 c_{H^+}$

$\omega_0 = k'_1 c_{H^+} [k_2/k'_1 c_{H^+}]^{k'_1 c_{H^+}/(k_2 - k'_1 c_{H^+})}$; обе реакции – каталитические: $k_1 = k'_1 c_{H^+}$, $k_2 = k'_2 c_{H^+}$, $\omega_0 = k'_1 c_{H^+} \times [k'_2/k'_1]^{k'_1/(k'_1 + k'_2)}$. Можно показать, что в первом случае с увеличением концентрации кислоты выражение для ω_0 быстро стремится к пределу, равному k_2 . Во втором случае (см. выше) величина ω_0 пропорциональна концентрации кислоты. На основании проведенного анализа можно сделать вывод, что образование осаждаемых частиц ПММ протекает при участии кислоты как ката-

литический процесс. Он, вероятно, включает равновесное протонирование одной из коагулирующих частиц и последующее взаимодействие протонированной частицы с непротонированной:



На поверхности коллоидных частиц много центров протонирования, поэтому поверхность будет заряжена положительно, что является стабилизирующим фактором. Если в период времени существования коллоидного раствора ПММ добавить раствор щелочи, то по достижении pH 7–8 наблюдается практически мгновенная коагуляция.

Интегральный метод восстановления функции распределения по кинетике осаждения. В 1941 г. А.Н. Колмогоров [5] показал, что из самых общих представлений о механизме образования полидисперсных систем следует логарифмически-нормальное распределение частиц по размерам в смесях

$$\varphi(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}R\sigma} \exp\left[-\frac{(\ln R - \ln \mu)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (7)$$

где $\ln \mu$ – логарифм среднего радиуса, σ – его стандартное отклонение.

Процедура восстановления параметров логнормального распределения из данных по кинетике осаждения не разработана. В седиментометрии для описания кривых осаждения обычно используют эмпирические уравнения Цюрупы или Авдеева [6], дифференцирование которых дает функции распределения. Последние, однако, получаются ненормированными: интегралы от них по всему диапазону размеров отличны от 1. Это побудило нас разработать процедуру получения параметров логнормального распределения из данных по осаждению, которые заведомо нормированы и отвечают теоретико-вероятностному смыслу функции распределения.

В основу положен следующий метод, основанный на интегрировании функции распределения. Пусть исследуются закономерности осаждения частиц полидисперсного порошка с некоторой известной функцией распределения по размерам $\varphi(R)$. Полагаем, что режим осаждения – нестесненный и описывается уравнением Стокса (время осаждения обратно пропорционально квадрату радиуса частиц R) [6]. В любой момент времени t_i массовая доля осевших частиц Q_i складывается из массовой доли Q_{1i} частиц с радиусами $R \geq R_i$, полностью осевших из суспензии и массовой доли Q_{2i}

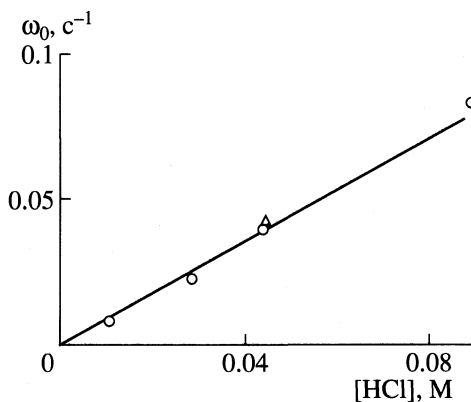


Рис. 2. Зависимость начальной удельной скорости образования осаждающихся частиц ПММ от концентрации HCl при взаимодействии 0.29 М мочевины с 0.29 М формальдегида при 20°C (Δ – в присутствии 0.33 М KCl).

частиц с радиусами $R < R_i$, которые осели к этому времени частично: $Q_i = Q_{1i} + Q_{2i}$. При этом

$$Q_{1i} = \int_{R_i}^{\infty} \varphi(R) dR. \quad (8)$$

Для вычисления второго слагаемого рассмотрим узкую фракцию частиц с радиусами, заключенными между R и $R + dR$. Пусть t_R – время полного осаждения этой фракции из столба суспензии. В соответствии с уравнением Стокса, осаждение протекает с постоянной скоростью. Поэтому доля частиц (dQ_{2i}) с радиусами в интервале $(R; R + dR)$, которые осели к моменту времени $t_i < t_R$, по отношению к общему содержанию этой фракции в смеси составит

$$dQ_{2i} = \frac{R^2}{R_i^2} \varphi(R) dR. \quad (9)$$

Для расчета Q_{2i} проинтегрируем (9) от 0 до R_i . После объединения имеем

$$Q_i = \int_{R_i}^{\infty} \varphi(R) dR + \frac{1}{R_i^2} \int_0^{R_i} R^2 \varphi(R) dR. \quad (10)$$

Подставим функцию распределения (7) в первый интеграл выражения (10) и сделаем подстановку $z = (\ln R - \ln \mu)\sigma$

$$\begin{aligned} Q_{1i} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\frac{\ln R_i - \ln \mu}{\sigma}}^{\infty} \exp\left[-\frac{z^2}{2}\right] dz = \\ &= \Phi(\infty) - \Phi\left[\frac{\ln R_i - \ln \mu}{\sigma}\right], \end{aligned} \quad (11)$$

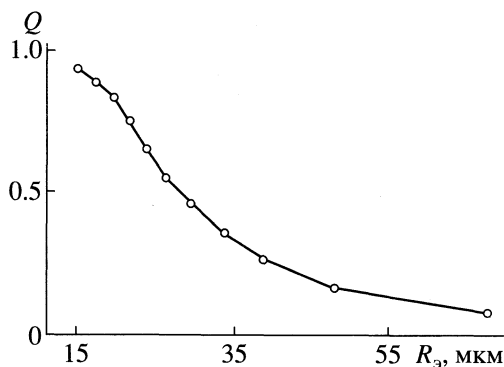


Рис. 3. Зависимость доли осевших частиц (Q) полиметилени мочевины от их эффективного радиуса. Сплошная линия – кривая, рассчитанная по (13).

где $\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^x \exp\left[-\frac{z^2}{2}\right] dz$ – функция Лапласа.

Второй интеграл в (10) можно вычислить, если учесть, что $x^2 = \exp(2\ln x)$ и сделать подстановку: $z = [\ln R_i - (\ln \mu + 2\sigma^2)]/\sigma$. Тогда:

$$Q_{2i} = \frac{\mu^2 \exp(2\sigma^2)}{\sqrt{2\pi} R_i^2} \int_{-\infty}^{\frac{\ln R_i - (\ln \mu + 2\sigma^2)}{\sigma}} \exp\left[-\frac{z^2}{2}\right] dz =$$

$$= \frac{\mu^2 \exp(2\sigma^2)}{\sqrt{2\pi} R_i^2} \left\{ \Phi\left[\frac{\ln R_i - (\ln \mu + 2\sigma^2)}{\sigma}\right] - \Phi[-\infty] \right\}. \quad (12)$$

С учетом того, что $\Phi(\infty) = -\Phi(-\infty) = 0.5$, уравнение (10) принимает вид:

$$Q_i = 0.5 - \Phi\left[\frac{\ln R_i - \ln \mu}{\sigma}\right] + \frac{\mu^2 \exp(2\sigma^2)}{R_i^2} \times$$

$$\times \left\{ \Phi\left[\frac{\ln R_i - \mu - 2\sigma^2}{\sigma}\right] + 0.5 \right\}. \quad (13)$$

Влияние продолжительности размешивания и pH среды на распределение частиц полиметилени мочевины по размерам

Среда	τ , ч	μ , мкм	d , мкм		
			$P = 70$	$P = 80$	$P = 90$
Вода	0	18	0–21.7	0–24.3	0–28.4
	16	9.5	0–12.6	0–15.0	0–19.0
0.1 н. NaON	0	18.9	0–21.1	0–22.5	0–24.5
	3	15.1	0–17.4	0–19.0	0–21.3
0.1 н. H ₂ SO ₄	24	12.2	0–14.4	0–15.4	0–17.4
	0	18.9	0–22.5	0–24.9	0–28.8
H ₂ SO ₄	3	15.6	0–17.6	0–18.8	0–20.8
	24	9.5	0–11.4	0–12.8	0–14.9

Обозначения: τ – время размешивания; d – размер частиц, P – концентрация частиц, мас. %.

Функцию Лапласа можно рассчитать, представив ее в виде сходящегося ряда или асимптотического разложения [7]. Разработана компьютерная программа расчетов параметров логнормального распределения μ и σ (13) из экспериментальных данных нелинейным методом наименьших квадратов, которая позволяет получать нормированную логнормальную функцию распределения, обычно хорошо описывающую кинетику осаждения (рис. 3).

Самодиспергирование ПММ в водной среде. С помощью описанного метода исследовали влияние pH среды и продолжительности размешивания на дисперсионный состав ПММ. В качестве меры разброса размеров использовали диапазон размеров, в которых содержится 70–90% массы частиц, его получали интегрированием функции распределения (7).

В нейтральных, кислых и щелочных водных растворах при длительном размешивании ПММ происходит, с одной стороны, диспергирование ПММ, с другой стороны – увеличение степени монодисперсности, проявляющееся в сужении диапазона размеров частиц (таблица). Энергетическая нагрузка на систему, создаваемая магнитной мешалкой, крайне мала; в данном случае уместно говорить о самодиспергировании ПММ под действием воды. Процесс примерно одинаково эффективно протекает в кислой, нейтральной и щелочной среде. Это явление можно лишь отчасти связать с растворимостью ПММ, так как оно наблюдается также при размешивании синтезированного осадка полиметилени мочевины, непосредственно в маточном растворе. Легкая диспергируемость, вероятно, связана с отмеченным выше обратимым гидролитическим взаимодействием с водой, сопровождающимся переходом в раствор монометилени мочевины и обратной реакцией поликонденсации в растворе с получением нерастворимых частиц ПММ. Вследствие этого происходит постепенное выравнивание дисперсионного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратов С.А., Козловский В.В., Замацких В.В., Маслош В.З. // Укр. хим. журн. 1996. Т. 62. № 7. С. 67.
2. Кондратов С.А., Маслош В.З. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 10. С. 1713.
3. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1985. 448 с.
4. Кондратов С.А. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 10. С. 1715.
5. Колмогоров А.Н. // Докл. АН СССР. 1941. Т. 31. № 2. С. 99.
6. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1987. 264 с.
7. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Физматгиз, 1963. 1097 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ПРЕВРАЩЕНИЕ *n*-ГЕКСАНА НА НАНЕСЕННЫХ ИРИДИЕВОМ И МЕДНО-ИРИДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2002 г. З. В. Псху*, Т. В. Ягодковская**, В. Д. Ягодковский*

* Российский университет дружбы народов, Москва

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

Поступила в редакцию 02.07.2001 г.

Изучено превращение *n*-гексана на нанесенных иридиевом (Ir/SiO₂) и медно-иридиевом катализаторах (Ir–Cu/SiO₂) в интервале температур 620–780 К. В реакции дегидроциклизации получен бензол, а за счет крекинга – пропан. Оба катализатора подвергались обработке в плазме тлеющего разряда в кислороде. Показано, что выход C₆H₆ на Ir/SiO₂ многократно увеличивался после обработки в плазме, но активность этого катализатора была неустойчивой и релаксировала к исходному значению. Отмечено, что после обработки в плазме Ir–Cu (5 мас. %)/SiO₂ его активность увеличивалась в 1.4–2 раза, а селективность по C₆H₆ в 1.3 раза и была устойчива во времени. Формирование стабильных активных центров у катализатора Ir–Cu/SiO₂ объяснено присутствием атомов меди в их структуре.

В данной работе на примере иридия, нанесенного на силикагель, изучено влияние на характеристики катализаторов двух факторов: введение второго металла в его состав и изменение состояния его поверхности под действием плазмы тлеющего разряда в кислороде.

Роль второго компонента в биметаллической системе “родий–медь” в формировании каталитической активности изучалась ранее на примере реакции дегидроциклизации *n*-гексана на пленках Rh–Cu (3 и 5 мас. %) [1]. Представляется интересным исследовать систему “иридий–медь” в отношении той же реакции, поскольку как родий, так и иридий практически не образуют сплавов с медью [2] в широком интервале температур и поэтому медь концентрируется на поверхности иридия.

В ряде работ определена роль второго компонента в биметаллической системе в реакции дегидроциклизации *n*-гексана. В [3, 4] установлено, что активность никель-палладиевых сплавов в отношении реакции образования C₆H₆ и C₆H₁₂ выше, чем на палладии. В [5] обнаружено образование C₆H₆ и C₆H₁₂ на пленках никель-марганцевого сплава. Наибольшее число работ относится к биметаллическим системам на основе платины. В качестве промоторов использовались Re, Cr, Sn [6, 7]. В [8] показано, что в катализаторе Pt–Au/SiO₂ в зависимости от количества нанесенного металла образуются либо платиновые и золотые частицы, либо частицы сплава Au₃Pt; селективность реакции в отношении выхода C₆H₆ зависит от состава частиц. Активность катализатора Pt–Ti/Al₂O₃ оказалась более низкой по сравнению с Pt/Al₂O₃ [9]. Дегидроциклизация *n*-гексана с образованием C₆H₆ и C₆H₁₂ обнаружена на пленках родия и иридия [10]. Сведений о каталитической ак-

тивности биметаллических систем на основе иридия в литературе не найдено.

Существенное влияние на активность и стабильность работы катализаторов оказывает обработка их поверхности в плазме тлеющего разряда таких газов как кислород, водород, аргон [11]. Низкотемпературная плазма, содержащая электроны, ионы, возбужденные атомы и молекулы, успешно применяется при синтезе и регенерации цеолитных и металлосодержащих цеолитных катализаторов. Наблюдается увеличение каталитической активности и стабильности катализаторов окисления СО [12] и алкилирования изобутана *n*-бутенами [13]. Во всех случаях происходит существенное модифицирование состояния поверхности катализатора.

Цель данной работы – оценка влияния на каталитическую активность иридиевого катализатора добавок меди и его обработки плазмой тлеющего разряда в кислороде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя использовали силикагель марки силохром С-120. Катализатор с содержанием иридия 3 мас. % от носителя получали пропиткой носителя раствором иридий-хлороводородной кислоты (H₂IrCl · 6H₂O). Кроме того, были приготовлены катализаторы, содержавшие 5, 15 и 50% меди по отношению к массе иридия, путем добавления хлорида меди (CuCl₂ · 2H₂O). После высушивания образцов на воздухе при 50°C они были восстановлены в токе водорода при ступенчатом повышении температуры: 100 → 150 → 400°C по 30 мин при каждой температуре, скорость перехода от одной температуры к другой составля-

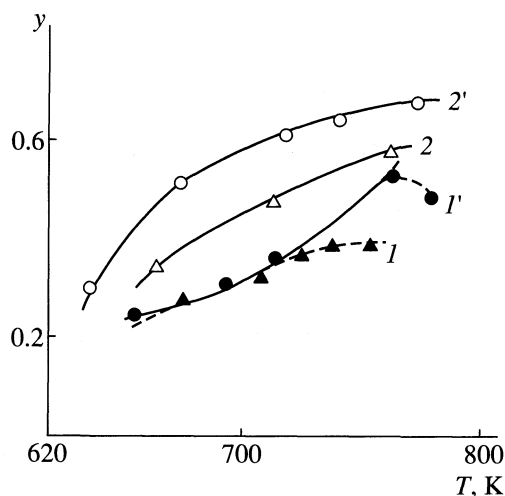


Рис. 1. Зависимости глубины превращения *n*-гексана от температуры: катализаторы Ir/SiO₂ (1, 2) и Ir-Cu(5%)/SiO₂ (1', 2') до (1, 1') и после (2, 2') обработки в плазме.

ла 10 К/мин. Часть приготовленных катализаторов подвергалась обработке в плазме тлеющего разряда в кислороде. В зону горения тлеющего разряда в вакуумной проточной электроразрядной установке переменного тока с частотой 50 Гц помещали порошок образца толщиной 1–3 мм на кварцевой лопатке. Электроды находились вне зоны протекания реакции и охлаждались водой, подробнее схема установки описана в [13].

Проточный режим работы обеспечивал отвод газообразных продуктов с последующей их конденсацией в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Образец откачивали до 10^{-4} мм рт. ст., ток разряда составлял 200 мА, напряжение – 1.6 кВ, время разряда – 20 мин, температура – 433 К; в процессе разряда наблюдалось фиолетовое и голубое свечение. После обработки образец охлаждали до температуры $\sim 20^\circ\text{C}$ при откачке до 10^{-4} мм рт. ст.

Состав продуктов каталитической реакции определяли с помощью хроматографа ЛХМ-8МД в изотермическом режиме (403 К) с использованием насадочных колонок, наполненных полисорбом-1 длиной 2 м и средним диаметром 3 мм. Использовался детектор по теплопроводности. Хроматограф был предварительно откалиброван по *n*-гексану. В качестве реактора использовали кварцевую трубку с фильтром, на поверхность которого насыпали одинаковые навески образцов (50–70 мг).

Каталитическая реакция проводилась в импульсном режиме: реактор находился в цепи хроматографа между краном-дозатором и рабочей колонкой в токе газа-носителя (гелия); при заданной температуре реактора на катализатор подавалась порция *n*-гексана, объем которого определялся дозирующей петлей. Опыты проводились в диапазоне температур 620–780 К. Выход продук-

та выражали в ммоль на 1 г нанесенного металла за 1 ч [ммоль/(г ч)].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакция превращения *n*-гексана изучалась на катализаторах Ir(3%)/SiO₂, Ir-Cu(5%)/SiO₂, Ir-Cu(15%)/SiO₂ и Ir-Cu(50%)/SiO₂ в интервале 620–780 К. Образцы катализаторов, содержащих 15–50% Cu, как до обработки в плазме тлеющего разряда в кислороде, так и после указанной обработки обладали очень низкой каталитической активностью в отношении реакции крекинга с образованием метана и пропана; бензол и циклогексан не были обнаружены. При использовании иридиевого катализатора и катализатора Ir-Cu(5%) в продуктах реакции были обнаружены бензол и пропан.

На рис. 1 показаны зависимости степени превращения *n*-гексана от температуры, полученные до и после обработки катализаторов в атмосфере тлеющего разряда в кислороде. Видно, что степень превращения *n*-гексана до 720 К для Ir/SiO₂ и Ir-Cu(5%)/SiO₂ совпадают, а выше 720 К степень превращения на Ir/SiO₂ снижается по сравнению с медь-содержащим образцом. Плазменная обработка иридиевого катализатора увеличивает степень превращения в среднем в 1.5 раза, а в случае катализатора Ir-Cu(5%)/SiO₂ степень превращения возрастает в 2 раза для среднего значения температуры интервала.

На рис. 2а показано влияние плазменной обработки иридиевого катализатора на выход бензола, который увеличивается в 5–10 раз. На рис. 2б показано влияние плазменной обработки на выход бензола в случае медно-иридиевого катализатора; до 690 К это влияние проявляется незначительно, а при более высоких температурах выход увеличивается в 1.4–2 раза. Активность иридиевого и медно-иридиевого исходных катализаторов в отношении выхода C₆H₆ различаются незначительно (кривые 1 на рис. 2а и 2б), выше 700 К – не более, чем в 1.5 раза, в то время как после обработки в плазме выход бензола на Ir/SiO₂ оказался значительно более высоким, чем на Ir-Cu(5%)/SiO₂ (до 10 раз). В интервале 623–723 К после плазменной обработки выход пропана на медно-иридиевом катализаторе уменьшился в 1.6 раза.

Ir/SiO₂. Активность Ir/SiO₂ в отношении образования C₆H₆ после плазменной обработки оказалась неустойчивой во времени. Из рис. 2а видно, что через некоторое время (семь суток) она падает до исходного значения. Выход пропана с ростом температуры на исходном иридиевом катализаторе возрастает от 0.27 до 3.47 ммоль/(г ч), а после обработки в плазме – от 0.51 до 3.26 ммоль/(г ч); через неделю выход *n*-C₃H₈ снижается до более низких значений.

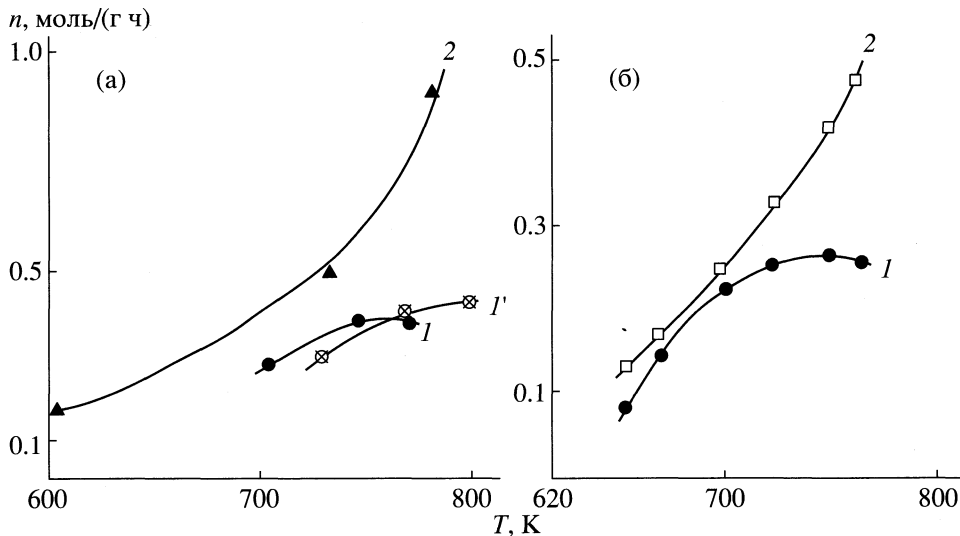


Рис. 2. Зависимости выхода бензола от температуры для катализаторов Ir/SiO₂ (а) и Ir-Cu(5%)/SiO₂ (б) до (1), после (2) и через семь дней после плазменной обработки 1'.

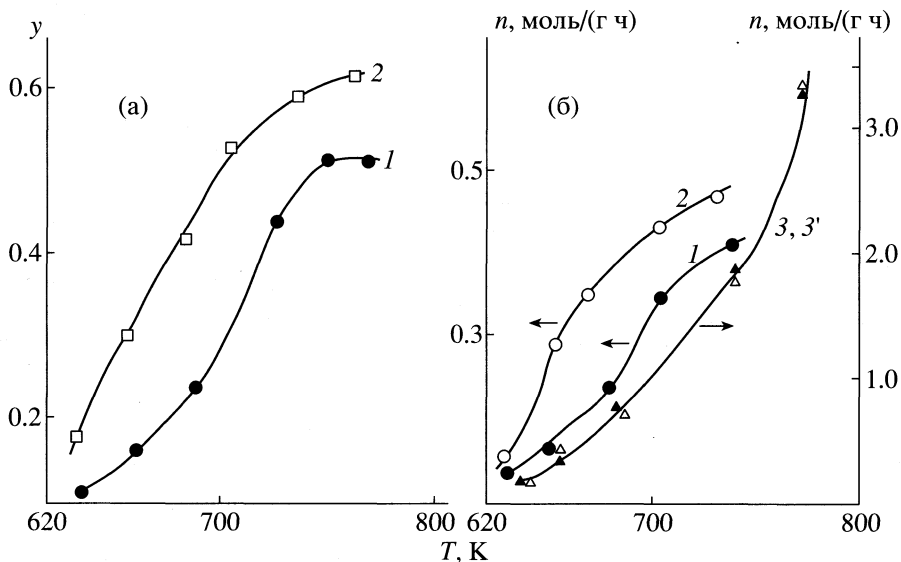


Рис. 3. Зависимости глубины превращения *n*-гексана (а) и выходов бензола (1, 2) и пропана (3, 3') (б) от температуры на образцах катализатора Ir-Cu(5%)/SiO₂, восстановленных в H₂, до обработки в плазме (1, 3) и после обработки в плазме (2, 3').

Катализаторы после проведения каталитических опытов подвергались восстановлению в потоке H₂ при 623 K в течение 15 мин. Восстановление Ir/SiO₂ в H₂ уменьшало его активность по C₆H₆; выход *n*-C₃H₈ также уменьшался в 2 раза.

Ir-Cu(5%)/SiO₂. В отличие от иридиевого катализатора, медно-иридиевый катализатор обладал более устойчивой во времени каталитической активностью в реакции образования бензола, которая не падала, а возрастала после восстановления в водороде. На рис. 3 показано влияние восстановления в H₂ образцов Ir-Cu(5%)/SiO₂, под-

вергавшихся и не подвергавшихся плазменной обработке, на степень превращения *n*-C₆H₁₄ и выход C₆H₆ и C₃H₈. Видно, что увеличение глубины превращения после восстановления в H₂ связано с увеличением выхода бензола при сохранении выхода пропана.

Селективность по C₆H₆ определяли как отношение числа молей образовавшегося бензола к суммарному числу молей бензола и пропана. В табл. 1 представлены соответствующие данные для катализаторов Ir/SiO₂ и Ir-Cu(5%)/SiO₂.

Таблица 1. Селективность катализаторов по бензолу без (S_1) и после (S_2) плазменной обработки

T, K	S_1	S_2
Ir/SiO_2		
675	0.48	0.26
715	0.50	0.43
763	0.47	0.26
$Ir-Cu(5\%)/SiO_2$		
630	0.16	0.20
720	0.15	0.21
770	0.15	0.14

Таблица 2. Экспериментальные значения энергий активации E_a (ккал/моль) и логарифмов предэкспонента для катализатора $Ir-Cu(5\%)/SiO_2$ без (1), после (2) плазменной обработки и после его восстановления в H_2

Образец	E_a	$\ln n_0 \pm 0.5$	E_a	$\ln n_0 \pm 0.5$
	без H_2		после восстановления в H_2	
1	22.3 ± 0.6	28.3 ± 0.5	23.3 ± 0.5	28.6
2	10.8 ± 0.5	20.3 ± 0.5	20.8 ± 0.6	27.1

Довольно высокая селективность в случае Ir/SiO_2 для исходного образца снижается после обработки в плазме, а у образца $Ir-Cu(5\%)/SiO_2$ увеличивается в среднем в 1.3 раза при 630–720 К и остается постоянной при 770 К (табл. 1). Восстановление образца $Ir-Cu(5\%)/SiO_2$ в водороде несколько уменьшило селективность, это уменьшение было более значительным для образца, не подвергавшегося плазменной обработке. Поскольку глубина превращения n -гексана в направлении образования бензола во всех случаях не превышала 3–10%, целесообразно представить температурные зависимости выходов C_6H_6 в координатах уравнения Аррениуса.

В табл. 2 приведены значения экспериментальной энергии активации E_a (ккал/моль) и логарифмов предэкспонента n_0 . Сравниваются значения для исходного образца, образца обработанного в плазме и после его восстановления в H_2 в отношении реакции образования C_6H_6 .

Для Ir/SiO_2 до и после обработки в плазме $E_a = 7.5 \pm 1$ ккал/моль, $\ln n_0 = 7.6 \pm 1$ и $E_a = 24.0 \pm 1.5$ ккал/моль, $\ln n_0 = 18.0 \pm 1$ соответственно.

Эти результаты свидетельствуют о том, что в исходном иридиевом катализаторе Ir/SiO_2 образование бензола протекает на центрах высокой активности (число которых пропорционально $\ln n_0$). Обработка в плазме вызывает образование большого числа центров с гораздо меньшей активностью (рост E_a и $\ln n_0$); это состояние поверхности

неустойчиво и релаксирует к устойчивому состоянию (рис. 2а). Под влиянием обработки в водороде это последнее состояние не сохраняется и активность катализатора падает.

Существенно другие результаты для $Ir-Cu(5\%)/SiO_2$ состоят в том, что после плазменной обработки вместо большого числа сравнительно малоактивных центров возникает гораздо меньшее число более активных центров, состояние которых достаточно стабильно. Эту стабильность можно связать с тем, что в состав этих центров входят атомы меди.

Обработка исходного образца $Ir-Cu(5\%)/SiO_2$ в водороде не влияет на состояние катализатора (E_a и $\ln n_0$ сохраняют свои значения), а в случае обработанного в плазме образца действие водорода нивелирует модифицирующее действие плазмы, небольшое увеличение активности обусловлено некоторым уменьшением энергии активации.

Активные центры образования C_6H_6 . Воздействие плазмы тлеющего разряда в кислороде на поверхность катализатора согласно [14] сопровождается каскадом атомных столкновений, инициируемых возбужденными атомами кислорода и ионами O^+ , которые порождают дефекты на глубине от одного до нескольких атомных слоев на поверхности металла за счет смещения его атомов из узлов решетки. Наблюдаемые на опыте зависимости можно объяснить тем, что многочисленные центры образования бензола (тип I), которые формируются из атомов иридия, неустойчивы и релаксируют к исходному состоянию. В присутствии меди и под действием плазмы образуются другие активные и устойчивые центры, в состав которых входит медь (тип II), однако число их невелико и общая каталитическая активность сравнительно с иридием понижена.

Адсорбирующийся на поверхности водород в ходе обработки катализатора в токе водорода способствует перестройке центров типа II в центры типа III, менее активные, чем центры II, но гораздо более многочисленные, что и обуславливает рост общей активности.

Активные центры образования C_3H_8 имеют по-видимому, менее сложное строение, чем центры типа II и III, поэтому активность $Ir-Cu(5\%)/SiO_2$ в отношении крекинга n -гексана до пропана в меньшей степени зависит от плазменной обработки и действия адсорбированного водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Псху З.В., Алуна Р., Михаленко И.И., Ягодский В.Д. // Журн. физ. химии. В печати.
2. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горша Н.Б., Рошан Н.Р. Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия, 1975. С. 196.

3. Орехова Н.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХХС АН СССР, 1976.
4. Грязнов В.М., Храпова Е.В. А.с. 333963 СССР. Б.И. 1972. № 12.
5. Михаленко И.И., Нечитайлов П.Б., Ягодovsky В.Д. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 248.
6. Wilde M., Stolz T., Feldhaus R., Anders K. // Chem. Tech. (DDR). 1988. В. 40. № 5. S. 208.
7. Ammour F. These Doct. Ing. Es. Nat. Super petrole et Mot. 1986. P. 160.
8. Sashdev A., Schwan K. // J. Catal. 1988. V. 120. № 2. P. 353.
9. Ruan Z.-K., Pei Z.-Y., Shun Y.-Z., Guo X.-Z. // Ibid. V. 11. № 5. P. 259.
10. Clark J.A., Donohue A. // Proc. Roy Irish Acad. 1988. V. 52. № 6. P. 405.
11. Ягодовская Т.В., Лукин В.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 41. № 5. С. 775.
12. Дадашова Е.А., Ягодовская Т.В., Бейлин Л.А. и др. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 31. № 6. С. 1507.
13. Дадашова Е.А., Ягодовская Т.В., Лукин В.В., Плехотник В.А. // Там же. 1991. Т. 32. № 6. С. 1511.
14. Мартыненко Ю.В. // Итоги науки и техники. Физика плазмы. 1982. Т. 3. С. 119.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

542.943.7:541.183:546.221:546.71-44

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА НА КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ЗАКРЕПЛЕННЫХ В МАТРИЦЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО ВОЛОКНА

© 2002 г. Е. Л. Мизитов, Л. Е. Горленко, Г. И. Емельянова,
А. Н. Харланов, А. В. Фионов, В. В. Лунин

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

Поступила в редакцию 23.07.2001 г.

Работа посвящена решению актуальной задачи подбора активного и селективного катализатора окисления сероводорода до элементарной серы. Исследованы катализаторы, представляющие собой нанесенные на полимерный носитель ионы переходных металлов. Установлено, что предлагаемые системы обладают высокой активностью и селективностью. Наряду с кинетическим исследованием, изучены ИК-спектры катализаторов и спектры ЭПР. На основании сопоставления результатов эксперимента высказаны предположения о природе активных центров и вероятном механизме протекания процесса.

Среди наиболее токсичных веществ – загрязнителей экосферы сероводород занимает одно из лидирующих мест. Он попадает в атмосферу и воду в основном в результате техногенных процессов, таких как добыча и переработка сернистых нефтей, газификация углей, переработка биомассы. В то же время в связи с истощением запасов самородной серы сероводород – это единственный источник для получения элементарной серы, годовая потребность в которой для мировой химической промышленности составляет несколько десятков миллионов тонн.

В настоящее время основным процессом окисления сероводорода до серы является процесс Клауса, протекающий при высоких температурах ($>180^{\circ}\text{C}$) [1–6]. Однако в целом ряде случаев единственно возможным становится низкотемпературный процесс. К сожалению, этому вопросу до настоящего времени уделялось мало внимания, и в литературе имеется лишь незначительное число работ, где эта проблема исследовалась [7–11].

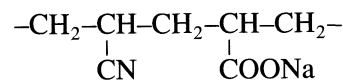
Без катализатора процесс окисления сероводорода достаточно эффективно протекает лишь при температурах $80\text{--}100^{\circ}\text{C}$ в щелочных растворах с образованием продуктов глубокого окисления – сульфатов, тиосульфатов, сульфитов [12, 13]. Практически же важно достичь избирательного окисления сероводорода до серы. Впервые такой процесс был осуществлен в [14] при окислении сероводорода кислородом воздуха при температуре $\sim 20^{\circ}\text{C}$ на твердофазном катализаторе. Активными в этом процессе оказались катализаторы на основе комплексов переходных металлов, закрепленных на ионитных носителях, спо-

собных удерживать определенное количество воды в своей структуре. Было показано, что наибольшую активность проявляют марганцевые катализаторы. В процессе длительной работы, вследствие блокировки активных центров выделяющейся элементарной серой, имеет место обратимая дезактивация катализатора.

В настоящей работе основное внимание уделено изучению кинетики и механизма низкотемпературного окисления сероводорода на металлсодержащих ионитных катализаторах, а также исследованию состава и структуры каталитически активных центров методами ИК- и ЭПР-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя для катализаторов использовали синтетическое хемосорбционное волокно ВИОН КН-1, структурная формула мономера которого имеет следующий вид:



и может содержать --COOH -группы в протонированной или депротонированной форме. Статическая объемная емкость волокна (СОЕ) составляет $5\text{--}7$ мг-экв./г. Адсорбция ионов металлов на волокне происходит достаточно быстро, благодаря трехмерной сетчатой структуре, обуславливающей быстрое равномерное набухание (степень набухания по объему равна двум). Для нанесения металлов на катионитное волокно была использована Na-форма. Переходные металлы наноси-

Таблица 1. Активность катализаторов $\text{Me}^{2+}/\text{КН-1}$ в реакции окисления сероводорода кислородом воздуха (1 г катализатора, скорость потока 6 л/ч, 293 К, $[\text{H}_2\text{S}] = 0.5$ об. %)

Катализатор	Соль	$[\text{Me}^{2+}] \times 10^{-20}$, ат/г	y, %	$W_{\text{ст}}$, мкмоль/(с г)	$W_{\text{ст}} \times 10^3$, молек./ (с ат)
$\text{Mn}^{2+}/\text{КН-1}$	MnSO_4	0.5	99	0.6	7.9
$\text{Mn}^{2+}/\text{АН-3}$	MnSO_4	0.2	54	0.3	8.1 [14]
$\text{Cu}^{2+}/\text{КН-1}$	$\text{Cu}(\text{COOH})_2$	1.3	95	1.4	6.3
$\text{Cu}^{2+}/\text{КН-1}$	CuSO_4	1.3	96	1.3	6.4
$\text{Ni}^{2+}/\text{КН-1}$	NiSO_4	1.2	86	1.3	6.0 [14]
$\text{Co}^{2+}/\text{КН-1}$	CoSO_4	1.3	78	1.2	5.9
$\text{Fe}^{2+}/\text{КН-1}$	FeSO_4	1.4	55	0.4	1.7
$\text{Fe}^{2+}/\text{АН-3}$	FeSO_4	0.9	35	0.2	1.6 [14]

ли из растворов солей (х.ч.) с концентрацией 0.005–0.05 моль/л. Количество нанесенных ионов составляло $0.5\text{--}0.15 \times 10^{20}$ Me^{2+} /г волокна. Выбор данных концентраций был сделан на основе ранее проведенных исследований по изучению изотерм адсорбции соответствующих солей в работе [15].

Для изучения влияния кислотного остатка адсорбируемой соли на активность катализаторов использовали сульфатные и ацетатные соли марганца и меди. Для проведения сравнительного анализа с изучаемыми катализаторами был приготовлен сульфид меди (II) в виде черного порошка, который готовили пропусканием газообразного сероводорода через раствор ацетата меди.

Сорбцию ионов переходных металлов проводили в течение суток из растворов соответствующих солей, после чего волокна отфильтровывали и обрабатывали 0.5% раствором гидроксида натрия до достижения pH 10–12. Количество нанесенного металла определяли по разнице между исходным и равновесным раствором атомно-абсорбционным методом.

Установка и методика проведения каталитического процесса подробно описаны в [14]. Активность катализаторов оценивали по стационарной скорости реакции, отнесенной к одному грамму катализатора, либо к одному иону нанесенного металла. Эффективные константы скорости определяли, изменяя линейные скорости подачи газовой смеси в реактор, по уравнению:

$$k\tau = \ln(1/(1-y)),$$

где y – степень превращения, k – эффективная константа скорости процесса, τ – время контакта. Объемная скорость процесса составляла 200–2500 ч⁻¹. Концентрация сероводорода в газовой смеси – 0.5–3 ммоль/л. Кажущуюся энергию активации процесса определяли в интервале температур от 20 до 60°С.

ИК-спектры пропускания для катализаторов были получены на спектрометре EQUINOX 55/S фирмы “Bruker” в интервале частот 3600–400 см⁻¹. Катализаторы измельчали в агатовой ступке при

температуре жидкого азота. Далее порошкообразные образцы катализаторов помещали между пластинами из КВг.

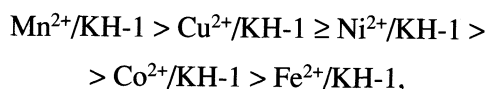
Для регистрации спектров ЭПР образцы катализаторов помещали в кварцевые ампулы и откачивали вакуумным насосом (до 10^{-2} мм рт. ст.) при 293 К и температуре жидкого азота. Регистрировали спектры ЭПР на радиоспектрометре типа РЭ-1306 в X-диапазоне. Чувствительность прибора не ниже 10^{11} спин/об. Концентрацию парамагнитных центров в образце определяли сравнением с абсолютным эталоном (уголь– 6×10^{16} спин/об.) через промежуточный стандарт (Cr^{3+} в корунде) по формуле:

$$N_x = [(\Sigma_x/A(\text{Cr}^{3+})_x)/(\Sigma_{\text{эт}}/A(\text{Cr}^{3+})_{\text{эт}})]\beta N_{\text{эт}},$$

где N_x и $N_{\text{эт}}$ – концентрация парамагнитных частиц в исследуемом образце и в эталоне соответственно, Σ – двойной интеграл линии поглощения, $A(\text{Cr}^{3+})$ – амплитуда стандарта, β – коэффициент пересчета разверток магнитного поля. Относительная ошибка интегрирования не превышала 10%. Значение g-фактора спектра определяли относительно эталона дифенилпикрилгидразина (ДФПГ) с $g = 2.0036$. Спектры ЭПР регистрировали при малом уровне СВЧ-мощности, при котором не происходило искажения форм линий за счет насыщения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как было установлено ранее [14], единственным продуктом реакции низкотемпературного каталитического окисления сероводорода кислородом воздуха является элементарная сера. Каких-либо иных продуктов окисления обнаружено не было. Согласно полученным результатам (табл. 1), наиболее высокой активностью обладает марганцевый катализатор, наименее активен – $\text{Fe}^{2+}/\text{КН-1}$:



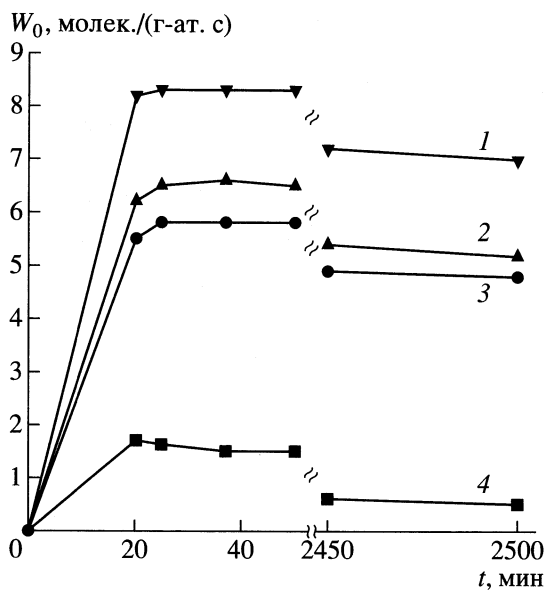


Рис. 1. Кинетические кривые низкотемпературного окисления сероводорода (20°C) на катализаторах $\text{Me}^{2+}/\text{KH-1}$ при $\text{Me}^{2+} = \text{Mn}$ (1), Cu (2), Co (3), Fe (4).

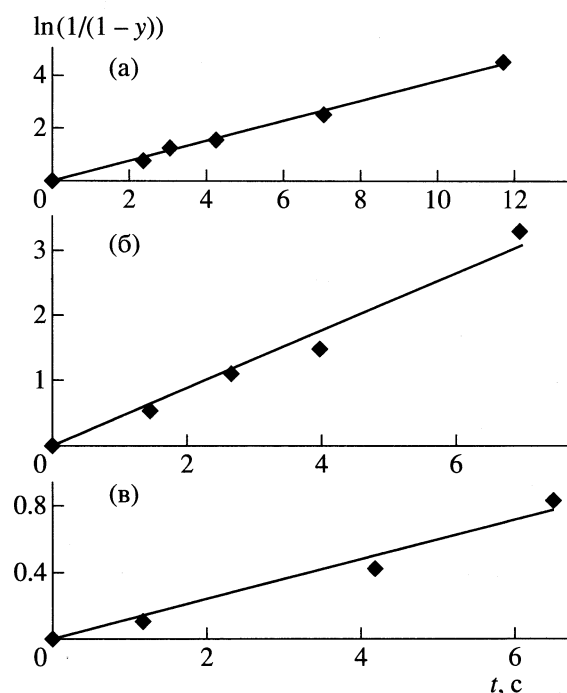


Рис. 2. Определение эффективных констант скоростей каталитического окисления сероводорода: а – $\text{Co}^{2+}/\text{KH-1}$, б – $\text{Mn}^{2+}/\text{KH-1}$, в – $\text{Fe}^{2+}/\text{KH-1}$; $y = 0.3689x$ (а), $0.435x$ (б), $0.1151x$ (в).

что хорошо согласуется с данными, приведенными в [14].

На рис. 1 представлены экспериментальные кинетические кривые окисления сероводорода на изученных катализаторах. Из приведенных дан-

ных видно, что выход катализатора на стационарный режим происходит через 15–20 мин после начала пропускания газовой смеси. По прошествии более чем 40 ч стационарной работы $\text{Me}^{2+}/\text{KH-1}$ катализаторов (время зависит от концентрации сероводорода, скорости потока, температуры) скорость процесса заметно снижается, вследствие дезактивации катализаторов, вызванной блокировкой активных центров выделяющейся серой. Сероемкость составила 1.2 г на грамм катализатора.

Реакция имеет первый порядок по сероводороду, что подтверждается линейной зависимостью скорости процесса от концентрации сероводорода: при начальных концентрациях сероводорода 2.4, 1.2, 0.3 ммоль/л скорость процесса составила 1.20, 0.60 и 0.13 мкмоль/(с г). По кислороду порядок реакции нулевой.

Изначально можно было предположить, что анион соли может каким-то образом влиять на распределение ионов металла в сетке волокна, а следовательно, и на активность катализатора. Однако экспериментальные данные показали, что активность изученных катализаторов практически не зависит из какой соли (ацетата или сульфата) наносился ион переходного металла. Следует также отметить тот факт, что природа функциональных групп волокна, непосредственно не участвующих в ионном обмене, не влияет на активность катализатора. В качестве примера в табл. 1 приведен марганцевый катализатор на основе волокна АН-3 [14], которое помимо карбоксильных и нитрильных групп содержит аминонитрильные. Содержание карбоксильных групп в этом волокне в ~2 раза меньше, чем в волокне КН-1, что хорошо коррелирует с уменьшением активности в 2 раза. Этот результат указывает также на то, что активный центр катализатора содержит один ион переходного металла.

Эффективные константы скорости каталитического окисления сероводорода, рассчитанные исходя из модели гомогенной реакции в реакторе идеального вытеснения, составили $0.43 \pm 0.03 \text{ с}^{-1}$ для $\text{Mn}^{2+}/\text{KH-1}$; $0.31 \pm 0.04 \text{ с}^{-1}$ для $\text{Co}^{2+}/\text{KH-1}$; $0.12 \pm 0.02 \text{ с}^{-1}$ для $\text{Fe}^{2+}/\text{KH-1}$. Как видно из рис. 2, результаты эксперимента хорошо описываются моделью гомогенной реакции, протекающей в режиме идеального вытеснения, тогда как уравнение Фроста, предложенное для гетерогенного процесса в потоке, не выполняется. Полученный результат можно рассматривать как косвенное указание на то, что в условиях эксперимента, в матрице набухшего металлсодержащего волокна, реакция окисления протекает по гомогенному механизму (при участии молекул воды). Энергия активации процесса каталитического окисления сероводорода до серы на катализаторе $\text{Mn}^{2+}/\text{KH-1}$ составляет $40 \pm 2 \text{ кДж/моль}$.

Для выяснения состояния металла в исследуемых каталитических системах были использованы методы ИК- и ЭПР-спектроскопии. Сделана попытка проследить изменения, происходящие в структуре катализатора по мере его выхода на стационарный режим работы. Для этого образцы катализаторов отбирали как на этапе предварительной разработки катализатора, так и на этапе стационарной работы, в результате чего появилась возможность наблюдать изменения, происходящие в активных центрах катализатора в процессе его формирования.

Серии ИК-спектров для Cu-содержащих катализаторов приведены на рис. 3. Линии $2250\text{--}2235\text{ см}^{-1}$ соответствуют области колебаний связей в CN-группе [16]. Тот факт, что данная полоса поглощения проходит неизменно во всех сериях, и остается приблизительно такой же и в спектре исходной Na-формы указывает на то, что данная группа на протяжении всего процесса в координационное окружение иона меди не входит и участия в процессе не принимает.

Линии поглощения в области $1710\text{--}1725\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к колебаниям недиссоциированных карбоксильных групп либо к координированным между собой за счет водородных связей недиссоциированным карбоксилам [16]. Отсутствие данных полос в спектре исходного Na-замещенного волокна и на этапе инициации работы катализатора можно объяснить тем, что в исходном волокне, обработанном щелочью, практически не наблюдаются неионизированные карбоксильные группы (все протоны замещаются на Na^+). Далее при длительном выдерживании образца в среде раствора сульфата (ацетата) меди часть групп снова приобретает протоны. На следующем этапе, непосредственно перед помещением катализатора в реактор, он вновь обрабатывается раствором щелочи (ионы натрия вновь замещают протоны карбоксильных групп, полоса поглощения исчезает), но при выходе на стационар, в результате подачи в систему большого количества сероводорода, ионизированные карбоксильные группы опять приобретают протоны из слабой кислоты – сероводорода (полоса вновь появляется).

Поглощение образцов в области $1640\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ достаточно показательно. Эта область вероятнее всего отвечает за поглощение связей $\text{C}=\text{O}$ ионизированной карбоксильной группы, связанной с ионом металла [16]. Данная полоса как для Na-замещенной формы волокна, так и для несущего ионы переходного металла катализатора, находится приблизительно в одной и той же области, что указывает на сходство характера связи $\text{Me}-\text{O}$ в обоих случаях. По-видимому, ион меди, будучи плотно окруженным растворителем, может осуществлять лишь ионное взаимодействие с отри-

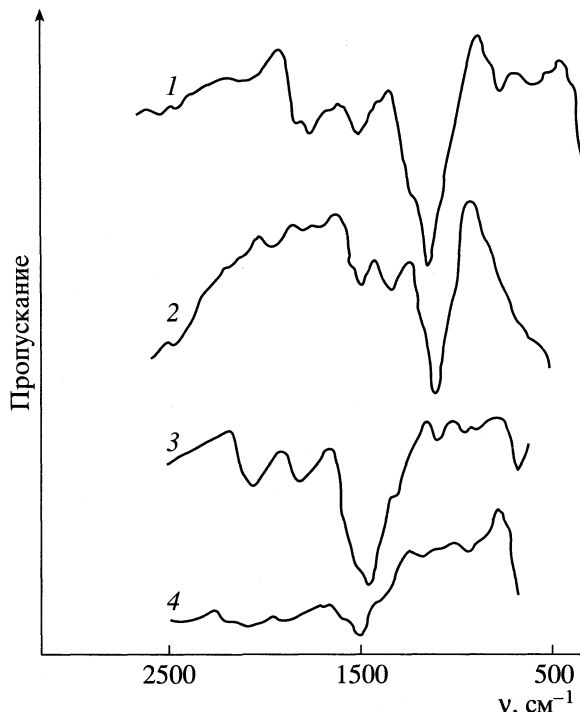


Рис. 3. ИК-спектры для серии $\text{Cu}^{2+}/\text{KH-1}$: 1 – Na-форма волокна, 2 – исходный образец $\text{Cu}^{2+}/\text{KH-1}$, 3 – образец катализатора на стадии “разработки”, 4 – на стадии стационарной работы.

цательно заряженной диссоциированной карбоксильной группой. На конечном этапе полоса в данной области поглощения исчезает вовсе. Вместо нее в спектре возникают полосы, которые скорее можно связать с колебаниями координированных ионами Cu^{2+} молекул воды ($1634\text{--}1620\text{ см}^{-1}$) [16], т.е. связи $\text{Me}-\text{O}(\text{C}=\text{O})$ в структуре перестают проявлять себя. Ион Cu^{2+} теряет жесткую связь с волокном.

В [17] присутствует утверждение, что реально, в системах подобных нашей, процесс катализируют биядерные комплексы переходных металлов. Однако линии, относимые к колебаниям этого комплекса меди ($1605, 1455\text{ см}^{-1}$ [16]), присутствуют лишь в спектре сульфида меди, полученного при осаждении из раствора ацетата меди, который часть ацетата адсорбировал. В то же время в спектрах изученных катализаторов данные линии отсутствуют.

Линии $1016\text{--}1030\text{ см}^{-1}$ и $985\text{--}995\text{ см}^{-1}$, по всей видимости, соответствуют колебаниям OH-групп координированной ионом меди воды. Исчезновение их на этапе разработки катализатора можно объяснить лишь тем, что их вытесняют другие лиганды. И действительно, в спектре образца, отвечающего этапу “разработки” медных катализаторов, появляются полосы поглощения в диапазоне $955\text{--}965\text{ см}^{-1}$. Чаще всего колебания в этой облас-

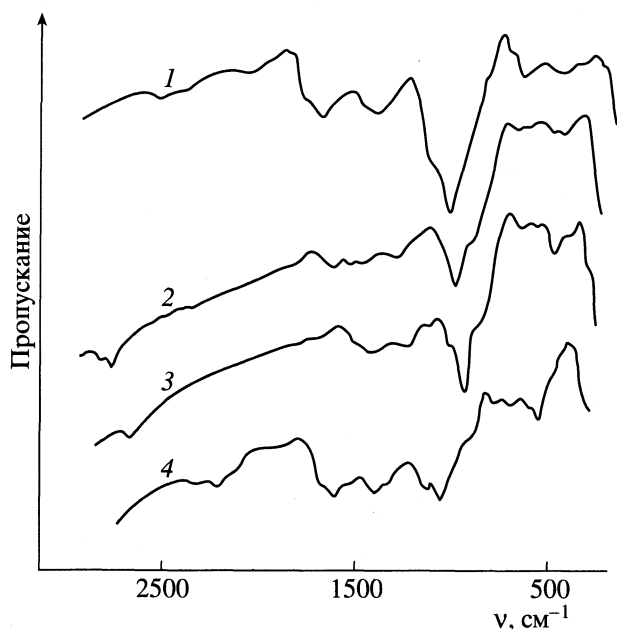


Рис. 4. ИК-спектры для серии $\text{Mn}^{2+}/\text{KH-1}$ (из раствора MnSO_4). Обозначения см. рис. 3.

ти относят к колебаниям систем, представляющих собой ионы меди, соединенные через мостиковые гидроксилы.

Колебания в области $860\text{--}873\text{ см}^{-1}$ присутствуют в спектре Na-замещенного волокна на этапах “разработки” катализатора и его стационарной работы, однако отсутствуют в исходном Cu-нанесенном образце. Эти полосы могут быть отнесены к колебаниям связей $(\text{O})\text{C}\text{--O}\text{--Na}$. По-видимому, по мере обработки катализатора сероводородом, медь выпадает (как минимум частично) из сетки волокна, а освободившиеся ионизированные карбоксильные группы вновь заполняются ионами Na^+ . Восстанавливается структура исходного волокна. Активный комплекс оказывается как бы внедренным в трехмерную сетку волокна. Обнаружить колебания связи $\text{Cu}\text{--S}$ методом ИК-спектроскопии не удалось.

В результате анализа спектров Cu-содержащих катализаторов на разных стадиях каталитического процесса можно сделать следующие выводы:

1. Ион меди на всех стадиях процесса в определенной степени дистанцирован от карбоксильных групп (окружен плотной гидратной оболочкой), и преобладает ионное взаимодействие меди и карбоксильной группы.

2. На этапе разработки катализатора часть молекул воды в координационной сфере замещается на ионы гидроксила, которые образуют мостики между отдельными нанесенными ионами меди. Ионы гидроксила в свою очередь по мере сульфидирования замещаются сульфид- и гидросуль-

фид-ионами. Вода фактически покидает внутреннюю координационную сферу.

3. На этапе стационарной работы катализатора практически все атомы меди высвобождаются от прямого ионного взаимодействия с карбоксильными группами и удерживаются в сетке волокна за счет слабых межмолекулярных взаимодействий.

4. Так как на конечном этапе положительный заряд меди перестает компенсироваться отрицательно заряженными карбоксильными группами, а группа OH^- выходит из координационной сферы, то, по всей вероятности, вакантные валентности заполняют сульфид ионы. При этом, в координационную сферу вновь возвращается вода, в результате чего образуются сульфидные аквакомплексы (не чистые сульфиды), которые собственно и ведут каталитический процесс.

В случае Mn-содержащих катализаторов исходный этап и этап разработки фактически совпадают с теми, что были получены для Cu-содержащих катализаторов. Группа --CN остается не задействованной на протяжении всего процесса; колебания, относимые к OH -связи карбоксильной группы, также сохраняются ($1712\text{--}1722\text{ см}^{-1}$). Однако проявляются некоторые моменты, которые с высокой долей вероятности указывают на наличие серьезных отличий в структуре работающего в стационарных условиях Mn-содержащего катализатора от его медного аналога (рис. 4).

Гидроксильные группы, входящие в координационную сферу марганца, не образуют мостиков между координирующими ионами переходных металлов (полосы поглощения в диапазоне $955\text{--}965\text{ см}^{-1}$ отсутствуют). Составляющая, относимая к колебаниям C=O -связей карбоксильной группы, ионно-связанной с ионом переходного металла ($1650\text{--}1660\text{ см}^{-1}$), так же как и в случае с Cu-содержащим катализатором, исчезает на этапе стационарной работы. Однако еще на этапе выхода на стационар возникает полоса поглощения в области 1560 см^{-1} [16], которую можно отнести к колебаниям связи $\text{O}\text{--Mn}$, имеющей координационно-ионный характер.

Далее, на этапе стационарной работы, появляется целая серия полос, которую можно отнести к колебаниям ионизированных карбоксильных групп, различными способами координированных с ионом Mn^{2+} (чего мы не наблюдали в случае Cu-содержащих катализаторов). Это, как минимум, полосы $1602, 1547, 1492\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения 1602 и 1393 см^{-1} могут быть колебательными составляющими соответственно C=O - и $\text{C}\text{--O}$ -связей карбоксильной группы, выступающей в качестве монодентатного лиганда [16].

Наличие в ИК-спектрах полос поглощения $980\text{--}990$ и 1020 см^{-1} , как и в случае с медными катализаторами, указывает на присутствие в координа-

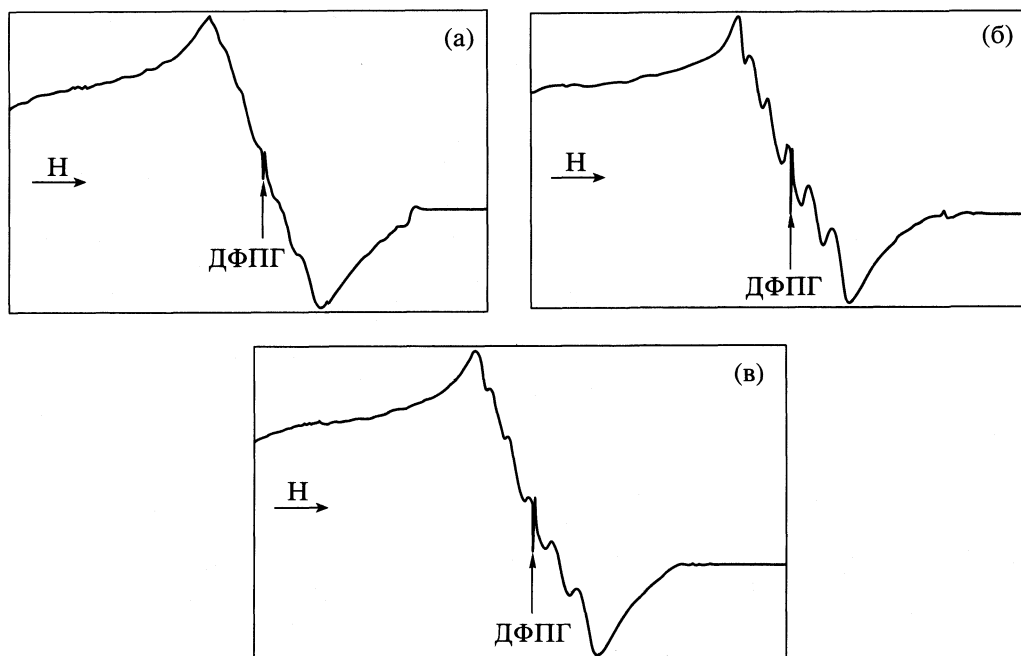


Рис. 5. Спектры ЭПР для $\text{Mn}^{2+}/\text{KH-1}$ (из раствора MnSO_4): а – исходный образец, б – образец на стадии разработки, в – катализатор, работающий в стационарном режиме.

ционной сфере марганца воды в качестве лиганда. Полосы поглощения $490\text{--}500\text{ см}^{-1}$ и 515 см^{-1} в спектрах разрабатываемого и стационарно работающего катализатора, вероятно, можно отнести к колебаниям Mn-S -связей в образующихся в процессе сульфидирования сульфидных комплексах [16].

Таким образом, сравнивая результаты анализа ИК-спектров Mn - и Cu -содержащих катализаторов, можно отметить, что в отличие от медного катализатора, в котором исходно электростатически взаимодействующий с карбоксильной группой ион меди в ходе разработки “выпадает” из полимерной сетки катализатора и в таком состоянии ведет каталитический процесс, оставаясь фиксированным в структуре волокна, в случае с марганецсодержащим катализатором ионный характер

взаимодействия карбоксильной группы волокна и иона переходного металла в ходе “разработки” сменяется координационно-ионным: разрыва связи не происходит. Наличие в координационной сфере иона марганца на этапе стационарной работы катализатора такого разнообразия координированных лигандов, как карбоксильная группа (в качестве бидентатного и монодентатного лиганда), вода и, вероятно, сульфидные цепочки даже без рассмотрения иных экспериментальных данных позволяют предположить, что марганецсодержащие нанесенные катализаторы должны проявлять более высокую активность, чем медные в реакции каталитического окисления сероводорода: лабильная координационная структура допускает интенсивный лигандный обмен, что

Таблица 2. Количество парамагнитных центров (N) и характеристические константы ЭПР в Mn - и Cu -содержащих катализаторах

Образец	$N \times 10^{-20}, \text{ г}^{-1}$	$A_{\text{эфф}}$	$g_{\text{изо}}$	Образец	$N \times 10^{-20}, \text{ г}^{-1}$	$A_{\parallel}$	$g_{\parallel}$	Образец [18]	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
$\text{Mn}^{2+}/\text{KH-1}$, I	0.5	100.2	2.04	$\text{Cu}^{2+}/\text{KH-1}$, I	1.2	150.3	2.4	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2.46	2.06
(MnSO_4) , II	0.2	107.9	2.05	(CuSO_4) , II	1.0	150.3	2.4	$\text{Cu(en)SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.276	2.059
(MnSO_4) , III	0.3	107.9	2.05	(CuSO_4) , III	1.2	150.4	2.4	$\text{Cu}(\text{HCOO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.35	2.06
$\text{Mn}^{2+}/\text{KH-1}$, II		107.9	2.04	$\text{Cu}^{2+}/\text{KH-1}$, I	1.3	146.5	2.4 (2.04)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cu}_2$	2.40	2.056
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, III	0.4	107.9	2.04	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, II	1.1	146.5	2.4			
MnSO_4 [18]			2.0	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, III	1.2	146.5	2.4			

Обозначения: I–III этапы отбора образцов: в исходном состоянии, на этапах “разработки” и стационарной работы катализатора соответственно; в скобках дано значение $g_{\perp}$.

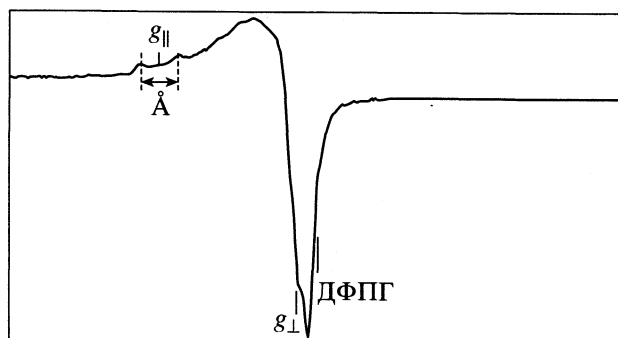


Рис. 6. Спектр ЭПР катализатора $\text{Cu}^{2+}/\text{KH-1}$ (из раствора CuSO_4).

должно способствовать более активному протеканию каталитического процесса. Этот результат подтверждает и отчасти объясняет наблюдаемую экспериментально аномально высокую активность марганецсодержащих катализаторов.

Анализ ЭПР-спектров Mn- и Cu-содержащих катализаторов позволил определить число парамагнитных центров и характеристические параметры (табл. 2). Число парамагнитных центров в образцах совпало с количеством нанесенных ионов металла, определенных методом абсорбционной молекулярной спектроскопии.

На рис. 5 приведены спектры ЭПР серии Mn-содержащих катализаторов, приготовленных из сульфатных растворов. В спектре исходного катализатора (рис. 5а) присутствует синглет со значением $g_{\text{эксп}} = 2.039$. Ширина сигнала $\Delta H_{pp} = 501$ Гс. Сигнал имеет слабо выраженную СТС из 6 компонент с расстоянием $A_{\text{ср}} = 100.2$ Гс. Поскольку в системе отсутствуют какие-либо другие парамагнитные ионы, следует принять, что данный сигнал отвечает ионам Mn^{2+} (d^5), а обнаруживаемая слабо разрешенная СТС соответствует сверхтонкому расщеплению на ядре ^{55}Mn ($I_g = 5/2$). Слабое разрешение СТС может быть связано с тем, что симметрия поля, создаваемого лигандами, хоть и искажена, однако близка к кубической (симметричной) (согласно характеристическим параметрам имеем тригональное искажение октаэдрического координационного окружения). Ион Mn^{2+} в исходном образце сильно гидратирован (поле лигандов достаточно однородно), а взаимодействие с карбоксильными группами волокна осуществляется преимущественно электростатически, сквозь гидратную оболочку.

Табличное значение константы СТС от ^{55}Mn составляет ~ 90 Гс [18]. Это указывает на существование анизотропии СТС в исходном образце.

Для образца на стадии “разработки” (рис. 5б) существенного изменения в значении $g_{\text{эксп}}$ не наблюдали, что свидетельствует об однотипном с исходным образцом искажении октаэдрического

поля лигандов. В то же время, наблюдается отчетливое разрешение СТС при сохранении значения $A_{\text{ср}}$. В данном случае разрешение СТС может являться экспериментальным проявлением вхождения в координационную сферу лиганда (вероятно OH^-), способного образовывать более сильную химическую связь с ионом Mn^{2+} , что возможно за счет вытеснения из координационной сферы воды. Для образца, соответствующего стадии стационарной работы катализатора, значение $g_{\text{эксп}}$ сохраняется постоянным, т.е. искажение внутри кристаллического поля не меняет своей симметрии, но СТС становится менее разрешенной по сравнению с предыдущими образцами (рис. 5в), что свидетельствует о новом изменении в лигандном окружении иона Mn^{2+} . Такой эффект может наблюдаться в случае, если связь лигандов и комплексобразователя приобретает более ковалентный характер либо, если в исследуемом образце ионы Mn^{2+} приобретут пестрое лигандное окружение, т.е. в случае вхождения в координационную сферу Mn^{2+} разнотипных лигандов (например, S-цепочки, вода, OH^-). Нельзя исключать, что четкость СТС нарушается за счет формирования достаточно ковалентных связей (Mn–S).

ЭПР-спектры медьсодержащих образцов достаточно однотипны. Характерный вид спектра медьсодержащего образца приводится на рис. 6. На различных стадиях процесса характеристические константы спектра не меняются, что может быть связано с сохранением симметричного координационного окружения меди на всех этапах. На симметричность координационного окружения указывает сходство характеристических параметров медьсодержащих катализаторов с взятыми из литературы [18–20] для координационных соединений, имеющих тетрагональную симметрию. По всей видимости, на начальном этапе в координационном окружении меди присутствует не менее четырех молекул воды, что подтверждают данные ИК-спектров; после обработки щелочью присутствует до четырех ионов гидроксидов, на стационарном этапе – порядка четырех связей Cu–S.

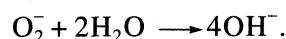
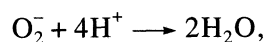
В присутствии кислорода воздуха спектр ЭПР медьсодержащих образцов уширяется, что обусловлено уменьшением времен релаксации в присутствии парамагнитных молекул кислорода. Наличие этого эффекта указывает на доступность ионов меди, закрепленных в трехмерной сетке волокна, молекулам газовой фазы. Следует отметить, что спектры ЭПР образцов $\text{Me}^{2+}/\text{KH-1}$, нанесенные из растворов сульфатов не отличаются от спектров образцов, нанесенных из растворов ацетатов, что еще раз указывает на идентичность катализаторов, в которых ионы переходных металлов нанесены из растворов разных солей.

Таким образом, результаты исследования катализаторов методами ЭПР и ИК-спектроскопии позволили высказать предположение о структуре и составе активных центров: это комплексные соединения, закрепленные в трехмерной матрице волокна. В случае медьсодержащих катализаторов комплексы связаны с волокном за счет слабых (не регистрируемых в ИК-спектрах) взаимодействий. В марганецсодержащих катализаторах связь между активными центрами и карбоксильными группами волокна координационно-ионная. Лигандные окружения металлов претерпевают изменения в ходе формирования катализатора: H_2O в исходном состоянии, OH^- и H_2O на этапе “разработки”, HS^- и H_2O на этапе стационарной работы катализатора. Каталитически активные центры Mn-содержащих катализаторов на этапе стационарной работы представляют собой достаточно лабильные структуры, в отличие от Cu-содержащих катализаторов, что, по-видимому, и обеспечивает высокую активность марганца.

Согласно литературным данным, при окислении сероводорода в щелочных растворах возможны два принципиально разных подхода к объяснению механизма окисления на ионах переходных металлов. Во-первых, это предположение о том, что низкотемпературное окисление сероводорода протекает через образование ион-радикалов, несущих неспаренные электроны и обладающих высокой активностью [21, 22]. Согласно этому подходу важную роль в процессе играет образование сверхкислоты H_2S^+ . Однако сразу же возникает вопрос о возможности существования подобного рода частиц в нашей системе (набухший твердый катионит, pH 9). Действительно, время существования такой частицы в водной среде при высоких значениях pH мало (рK реакции катион-радикала H_2S^+ равно 50) [21]. Частица очень быстро теряет протон, и возможность существования катион-радикала вызывает очень серьезные сомнения.

Более вероятным кажется второй подход, который основан на том предположении, что процесс каталитического окисления на ионах переходных металлов сводится к координационно-ионному механизму, к чему склоняются и авторы работы [23]. Согласно этой схеме на начальном этапе в координационную сферу иона переходного металла входит молекулярный кислород. Он занимает одну из координационных вакансий, после чего устанавливается координационное взаимодействие молекулярного кислорода и иона – комплексообразователя. Далее, более электроотрицательный кислород притягивает на себя один из электронов металла, находящегося в низкой степени окисления. В результате этого металл приобретает более высокую степень окисления, а вместо молекулы кислорода образуется анион – радикал, который в дальнейшем разру-

шается в соответствии с приведенными схемами (выбор схемы зависит от pH среды)



Затем в координационную сферу иона переходного металла попадает окисляемое вещество HS^- , занимая одну из координационных вакансий. Ион металла “забирает” электрон, приобретая более низкую степень окисления. Такой процесс циклически повторяется, и ион переходного металла выполняет в нем роль “насоса”, перекачивающего электроны от окисляемого вещества к молекулярному кислороду воздуха.

Из приведенных рассуждений следует, что в изучаемых системах ионы переходных металлов, благодаря структурным особенностям волокна, равнодоступны как для окисляемых молекул сероводорода (суть “раствора” с фиксированными в пространстве ионами переходных металлов), так и для кислорода воздуха. Это является одной из составляющих высокой активности исследуемых катализаторов. В то же время становится понятным, почему именно ионы переходных металлов ведут процесс: а) Ионы переходных металлов способны существовать в нескольких степенях окисления, что позволяет им в ходе каталитического процесса “перекачивать” электроны от окислителя к восстановителю. б) Ионы переходных металлов, благодаря наличию координационного окружения, позволяют осуществить лигандный обмен, в ходе которого окислитель и восстановитель при “посредничестве” комплексообразователя взаимодействуют между собой.

Таким образом, предложенная схема низкотемпературного окисления сероводорода, основана на активации кислорода в координационной сфере и одноэлектронном переносе заряда от HS^- к протону при участии ионов переходных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исмаилов З.П., Керженцев М.А., Хайрулин С.П., Кузнецов В.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. Т. 7. С. 375.
2. Коваленко О.Н., Кундо Н.Н. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. С. 91.
3. Маршинева В.И., Мокринский В.В. // Там же. 1988. Т. 29. С. 989.
4. Алхазов Т.Г., Кожаров А.И., Мирзоев И.М. // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. С. 2250.
5. Terorde R.J.A.M., van Brink P.J., Visser L.M. et al. // Catal. Today. 1993. V. 17. P. 217.
6. Пай З.П., Ермакова А.С., Кундо Н.Н. и др. // Кокс и химия. 1993. Т. 6. С. 36.
7. Коваленко О.Н., Кундо Н.Н. // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. Т. 7. С. 397.

8. *Sreramamurty R., Menon P.G.* // J. Catalysis. 1975. V. 37. P. 287.
9. *Лецинская Г.И., Кундо Н.Н.* // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. С. 652.
10. *Астанина А.Н., Смирнова В.Г., Скворцова Л.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 1786.
11. *Пропой Н.А., Астанина А.Н., Волков В.П. и др.* // Там же. 1989. Т. 63. № 11. С. 2868.
12. *Алфёрова Л.А., Титова Г.А.* // Журн. прикл. химии. 1969. Т. 42. С. 192.
13. *Avrami M., Colding R.M.* // J. Chem. Soc. 1968. A. P. 647.
14. *Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Воронова Л.В. и др.* // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 1. С. 90.
15. *Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Зверев М.П., Железнова А.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1992. Т. 33. № 5. С. 429.
16. *Сёмушин А.М., Яковлев В.Я., Иванова Е.В.* Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов. Л.: Химия, 1980. 96 с.
17. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 535 с.
18. *Альишулер С.А., Козырев Б.М.* Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
19. *Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г.* Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962. 240 с.
20. *Абрагам А.А., Блинн Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. 651 с.
21. *Берберова Н.Т., Шинкарёв Е.В., Летичевская Н.И., Охлобыстин О.Ю.* // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. Вып. 11. С. 1785.
22. *Морковник А.С., Охлобыстин О.Ю.* // Успехи химии. 1979. Т. 68. Вып. 11. С. 1968.
23. *Cotton A.F., Wilkinson G., Mirillo C. A., Bochman M.* Advanced Inorganic Chemistry. Sixth Edition. N. Y.: John Willey & Sons Inc., 1995. P. 1355.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11:541.1

ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ИОНОВ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

© 2002 г. А. В. Кустов

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 04.05.2001 г.

Исследована применимость различных подходов для получения энтальпийных характеристик индивидуальных ионов в водно-органических растворителях. В рамках принципа групповой аддитивности Сейвиджа и Вуда рассчитаны групповые вклады в энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий бромидов тетраалкиламмония с молекулами органических соразтворителей в воде. Обнаружено, что определенные в рамках данного подхода энтальпии переноса индивидуальных ионов в разбавленной по органическому компоненту области состав смеси качественно согласуются с полученными в рамках тетрафенилборат-тетрафенилфосфониевой шкалы.

Разделение суммарных термодинамических функций сольватации электролитов в растворах на ионные составляющие представляет собой чрезвычайно сложную и в рамках классической термодинамики строго неразрешимую задачу [1, 2]. Экспериментальные методы, в том числе и методы компьютерного моделирования, в большинстве своем не позволяют получать указанные характеристики без каких-либо упрощающих допущений и дают большие погрешности в вычисляемых термодинамических функциях [1–4]. Поэтому и на сегодняшний день для разделения термодинамических функций сольватации электролитов на ионные составляющие используются различные внутермодинамические допущения [1, 2, 5–10]. Следует особо отметить, что применение упрощенных моделей во всех случаях сопряжено с большим произволом, и интерпретация полученных в рамках той или иной шкалы термодинамических характеристик индивидуальных ионов должна проводиться с большой осторожностью, так как результаты расчетов даже качественно зависят от выбранной модели [5–9].

Поскольку большинство химических процессов протекает в смешанных растворителях, то корректное определение энтальпийных характеристик индивидуальных ионов в таких системах представляет особую важность. Для этой цели наиболее часто используется тетрафенилборат-тетрафенилфосфониевое приближение [5, 6], а также подход, основанный на моделировании энтальпии сольватации тетраалкиламмониевого иона алканом соответствующего размера [7–9].

В настоящей работе мы покажем, что в разбавленных растворах термодинамические характеристики сольватации индивидуальных ионов могут быть определены из энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий ион–соразтворитель, рассчитанных в рамках теории Мак-

Миллана–Майера [11–14]. Для этого, однако, требуется величину коэффициента парного взаимодействия для электролита разделить на ионные составляющие. В случае набора тетраалкиламмониевых солей это можно осуществить на основе принципа аддитивности групповых вкладов Сейвиджа и Вуда [11, 12]. Этот подход достаточно успешно был применен Сомсеном с соавт. для бромидов тетраалкиламмония в системе вода–диметилформамид (ДМФ) [13, 14].

Ранее [15–18] нами были изменены энтальпии растворения бромидов аммония и тетраалкиламмония в разбавленной по органическому компоненту области составов смесей воды с гексаметилфосфортриамидом (ГМФТ). Из полученных данных в рамках теории Мак-Миллана–Майера рассчитаны энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий h_{23} электролит (3)–ГМФТ (2) в водном растворе по уравнениям [14]:

$$\Delta_p H^\circ = a_0 + a_1 x_2 + a_2 x_2^2, \quad (1)$$

$$h_{23} = a_1 M/2, \quad (2)$$

где x_2 – мольная доля неводного компонента, M – молярная масса воды (кг/моль).

Энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий электролит–ГМФТ приведены в табл. 1, где они сопоставляются с величинами для взаимодействий электролит–ДМФ [14]. Как видно, значения коэффициентов последовательно увеличиваются с ростом числа неполярных групп в органическом катионе. Это позволяет надеяться, что использование метода [11, 12] окажется удачным.

В аддитивно-групповом подходе Сейвиджа и Вуда принимается, что каждая группа молекулы соразтворителя (2) взаимодействует с каждой группой частицы растворенного вещества (3), и

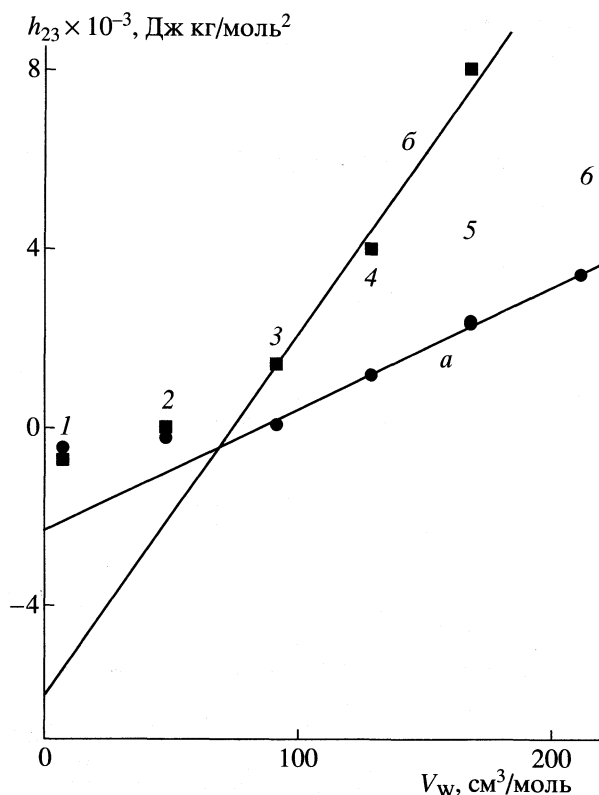


Рис. 1. Зависимости величин энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий h_{23} бромидов аммония и тетраалкиламмония с ДМФ (а) и ГМФТ (б) в воде от ван-дер-ваальсовых объемов катионов: 1 – NH_4Br , 2 – Me_4NBr , 3 – Et_4NBr , 4 – Pr_4NBr , 5 – Bu_4NBr , 6 – Pen_4NBr .

все взаимодействия дают аддитивные вклады в величину коэффициента h_{23} [14]:

$$h_{23} = \sum_i \sum_j n_{2,i} n_{3,j} h_{ij}^*, \quad (3)$$

Таблица 1. Энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий (h_{23} , Дж кг/моль²) электролит (R_4NBr) – органический соразтворитель в воде при 25°C

R	ГМФТ	ДМФ [14]
H	-750 ± 150	-328
Me	167 ± 81	-254
Et	1489 ± 67	141
Pr	4000 ± 120	1129
Bu	8151 ± 207	2414

Таблица 2. Величины вкладов от групповых взаимодействий (h_{ij}^* , Дж кг/моль²) в воде

Группа	ГМФТ	ДМФ [14]
CH_2	663 ± 109	250 ± 14
Br^-	-4539 ± 1394	-2218 ± 182

где $n_{2,i}$ и $n_{3,j}$ – число функциональных групп во взаимодействующих частицах, h_{ij}^* – энтальпийный коэффициент парного взаимодействия между группами. Нами принимались следующие допущения [14]: $h_{ji}^* = h_{ij}^*$, $h^*(\text{CH}_3) = 1.5h^*(\text{CH}_2)$, влиянием экранированного алкильными группами атома азота пренебрегалось, молекула неводного соразтворителя рассматривалась как единая группа.

Результаты, полученные методом множественного регрессионного анализа, приведены в табл. 2. Необходимо отметить, что наш расчет имеет большую погрешность ($s = 974$ при $R = 0.966$), чем в работе [14], ($s = 225$), поскольку нами использовалось лишь четыре соединения (от Me_4NBr до Bu_4NBr), а авторами [14] – около 20. Впрочем и этого набора вполне достаточно, чтобы провести необходимый анализ.

Из табл. 2 видно, что величина $h^*(\text{CH}_2)$ – соразтворитель в случае ГМФТ существенно больше, чем для ДМФ. Это представляется разумным, так как молекула ГМФТ имеет шесть метильных групп, а молекула ДМФ – всего две. Поскольку взаимодействия между неполярными группами в воде дают положительный вклад в величины коэффициентов парных взаимодействий [11–14], то полученный результат в целом подтверждает корректность расчета. Наиболее важным представляется то, что величина $h^*(\text{Br}^-)$ в случае ГМФТ получилась отрицательной. Сопоставление ее с сильно положительной величиной h_{23} для Bu_4NBr (табл. 1) указывает на то, что температурные производные от интеграла потенциала средней силы взаимодействия катиона Bu_4N^+ и аниона Br^- как с ГМФТ, так и с ДМФ имеют разные знаки, возможно, вследствие принципиальных различий во взаимодействии ионов с молекулами неводных соразтворителей в воде.

Рассмотрим теперь зависимости величин h_{23} от ван-дер-ваальсовых объемов катионов, рассчитанных из соответствующих радиусов [19]. Данные рис. 1 показывают, что начиная с бромида тетраэтиламмония, изменение значений коэффициентов с увеличением размера катиона практически линейно. Экстраполируя величины h_{23} к нулевому значению объема катиона $V_w = 0$, можно оценить значения $h^*(\text{Br}^- - \text{ДМФ})$ и $h^*(\text{Br}^- - \text{ГМФТ})$ в водном растворе, экстраполированные величины составили -2320 и -6002 Дж кг/моль² соответственно. Как видно, в случае ДМФ полученное значение прекрасно согласуется с расчетом по уравнению (3). Для ГМФТ совпадение лишь качественное, но и этого достаточно, поскольку на данном этапе важно установить знак коэффициента h_{ij}^* для бромид-иона. Необходимо отметить, что аналогичный результат был получен также в работе [22]. Экстраполяция величин h_{23} ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NBr}$ –

органический соразтворитель) от числа атомов углерода в катионе к $n_c = 0$ дала значения h_{ij}^* для бромид-иона в зависимости от соразтворителя от -2.8 до -3.6 кДж кг/моль², что удовлетворительно согласуется с полученными нами результатами.

Известно, что энтальпии переноса растворенных веществ в разбавленной по неводному компоненту области составов водно-органических смесей определяются их парным взаимодействием с молекулой соразтворителя [4]. Поэтому пренебрегая незначительными вкладами от взаимодействий большей кратности, из величин коэффициентов h_{ij}^* для бромид-иона (табл. 2) можно рассчитать энтальпии переноса аниона Br^- из воды в ее смеси с ДМФ и ГМФТ:

$$\Delta_{\text{пер}} H^\circ = 2h_{ij}^* x_2 / M. \quad (4)$$

На рис. 2 сравниваются рассчитанные по уравнению (4) и полученные в рамках внеэтермодинамических допущений [5, 9] энтальпии переноса бромид-иона из воды в ее смеси с ГМФТ и ДМФ. Как видно, данные настоящей работы качественно согласуются с энтальпиями переноса аниона Br^- , определенными в рамках тетрафенилборат-тетрафенилфосфониевой шкалы [20], тогда как в модели [10] энтальпии переноса в обоих случаях имеют другой знак.

Полученные результаты позволяют заключить, что несмотря на наличие в методе [11, 12] тонкостей как позитивного, так и негативного характера [4], энтальпии переноса бромид-иона, полученные в рамках тетрафенилборат-тетрафенилфосфониевой шкалы, по крайней мере, в области, где преобладают парные взаимодействия, представляются качественно верными. Что касается подхода [7–10], то дело не столько в физической стороне модели, сколько в способе ее реализации на практике. Действительно, энтальпии растворения алканов измеряются в водно-органических растворителях при $x_2 \geq 0.5$, а данные для остального интервала составов находятся по тем или иным экстраполяционным уравнениям [7–9]. Это – первый источник погрешности. Кроме того, моделирование близкого к сферическому иона тетраалкиламмония алканом нормального строения в водном растворе, если и правомерно, то до определенных пределов.

Как строение взаимодействующих частиц влияет на особенности их поведения в водном растворе, наглядно показывают результаты работы [14]. В частности, было получено, что энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий бромид-иона тетрапропиламмония (C_3H_7)₄NBr и 7-азониаспиро-[6.6]-тридекан бромид (C_6H_{12})₂NBr с ДМФ в воде различаются в ~3 раза. Поскольку катион второй соли является циклическим аналогом иона (C_3H_7)₄N⁺ (имеет одинаковое с ним число ато-

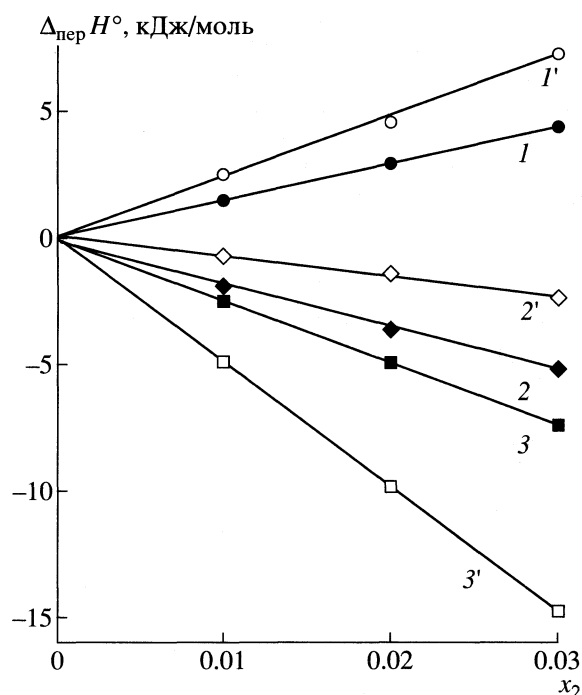


Рис. 2. Энтальпии переноса $\Delta_{\text{пер}} H^\circ$ бромид-иона из воды в ее смеси с ДМФ (1–3) и ГМФТ (1'–3'); 1, 1' – модель [7–10]; 2, 2' – расчет в рамках тетрафенилборат-тетрафенилфосфониевой шкалы с использованием данных [20, 21]; 3, 3' – результаты настоящей работы.

мов углерода), то легко увидеть, насколько сильно различия в строении растворенных веществ влияют на величины h_{23} . Следовательно, коэффициенты h_{23} для модельного линейного алкана и сферического иона тетрабутиламмония только по этим двум причинам будут различаться, что может повлиять не только на величину, но и на знак коэффициента h_{ij}^* для бромид-иона. Поэтому мы еще раз хотели бы обратить внимание на то, насколько осторожно должна проводиться интерпретация энтальпийных характеристик индивидуальных ионов в терминах донорно-акцепторных взаимодействий ион-смешанный растворитель [8, 9], поскольку даже знак энтальпии переноса, например, для бромид-иона зависит от выбранной модели.

Таким образом, положительные значения энтальпии переноса аниона Br^- из воды в ее смеси с ДМФ (см. рис. 2) вряд ли могут быть объяснены ослаблением кислотных свойств смешанного растворителя [9]. Кроме того, подобное объяснение апеллирует лишь к тому интервалу расстояний анион-растворитель, на котором существенны специфические взаимодействия, и следовательно, игнорирует вклады в энтальпийные характеристики от второй и т.д. сольватных оболочек независимо от состава смешанного растворителя. Насколько существенны данные вклады, неизвест-

но. Однако, если помнить, что интегрирование функций распределения при расчете термодинамических свойств ведется по квадрату расстояния r , и вклад от больших расстояний в энтальпийные характеристики может быть существен только по причине того, что значение r велико [1, 4], то подобная интерпретация вызывает сомнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Современные проблемы химии растворов / Под ред. Г.А. Крестова М.: Наука, 1986. 264 с.
2. Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С. и др. Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. 320 с.
3. Jorgensen W.I., Gao J. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 10. P. 2174.
4. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты: теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1989. 312 с.
5. Funchs R., Hagan C.P. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 1797.
6. Popovich O. // Ibid. 1984. V. 88. P. 4167.
7. Vandyshev V.N., Korolyov V.P., Krestov G.A. // Thermochim. Acta. 1990. V. 169. P. 57.
8. Вандышев В.Н., Серебрякова А.Л. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. Вып. 6. С. 915.
9. Манин Н.Г., Курбанов И.Б., Королев В.П. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 470.
10. Boou M., Somsen G. // Electrochim. Acta. 1985. V. 18. P. 1883.
11. Savage J.J., Wood R.H. // J. Sol. Chem. 1976. V. 5. P. 733.
12. Grolier J.-P.E., Spitzer J.J., Wood R.H., Tasker I.R. // Ibid. 1985. V. 14. № 6. P. 393.
13. De Visser C., Heuvelsland W.J.M., Sumsen G. // Ibid. 1978. V. 7. № 3. P. 193.
14. Heuvelsland W.J.M., de Visser C., Somsen G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1981. V. 77. P. 1191.
15. Кустов А.В., Королев В.П. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2192.
16. Савельев В.И., Кустов А.В., Манин Н.Г., Королев В.П. // Там же. 1999. Т. 73. № 4. С. 593.
17. Кустов А.В. Сольватация и состояние бромидов аммония и тетраалкиламмония в смесях воды с апротонными растворителями: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2000. 163 с.
18. Кустов А.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 277.
19. Krumgals B.S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1982. V. 78. P. 437.
20. Гусев В.Д., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Межвузовский сб. науч. трудов. Иваново: ИХТИ, 1988. С. 109.
21. Вандышев В.Н., Королев В.П., Крестов Г.А. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. Вып. 11. С. 2409.
22. Bury R., Mayafre A., Treiner C. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1983. V. 79. P. 2517.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 539.194

ИЗМЕНЕНИЕ СТРОЕНИЯ СОЛЬВАТНОЙ ОБОЛОЧКИ $[M(H_2O)_6]^{2+}$ ($M = Mg, Ca$) В ПРОЦЕССЕ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ ВОДОРОДА И ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНА В ТРИПЛЕТНОМ И СИНГЛЕТНОМ СОСТОЯНИЯХ

© 2002 г. А. В. Тулуб, Д. С. Яковлев

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 10.05.2001 г.

На уровне неэмпирических квантово-химических расчетов исследована реорганизация структуры сольватных оболочек аквакомплексов $[M(H_2O)_6]^{q+}$ ($M = Mg, Ca$) в процессе ионизации кластера и в процессе захвата электрона. Изменение геометрии отражено в энергетической характеристике, в качестве которой выбрана разность потенциалов ионизации и энергии электронного захвата. Исследован процесс элиминирования водорода из комплексов в возбужденных триплетных состояниях, в ходе которого проявляется существенное различие в свойствах двухзарядных ионов магния и кальция.

Исследование строения, энергетики и химических процессов в сольватной оболочке – одна из основных задач химии растворов. Уже на уровне изучения структуры сольватной оболочки в бинарных растворителях можно установить взаимное влияние компонентов, которое способно ускорить или замедлить процесс ионного обмена. Аквакомплексы металлов представляют существенный интерес ввиду их роли в каталитических процессах в химии и биохимии.

За последние 10 лет достигнут существенный прогресс в изучении процесса формирования сольватной оболочки металлов в газовой фазе с использованием различных методов (ИК-спектроскопия, измерение потенциалов ионизации, анализ продуктов диссоциации и квантово-химические расчеты). Были исследованы аквакомплексы щелочных металлов [1–5] (см. подробный список литературы, например в [5]), аквакомплексы двухвалентных металлов, прежде всего Mg, Ca, Mn, Zn [6–12] (подробный обзор см. в [11]). Спектроскопическими методами для однозарядных катионов систематически исследовались сдвиги частоты линии перехода (3^2P-3^2S) иона Mg^+ (аналог D -линии Na) в комплексах $[Mg(H_2O)_n]^+$ [13, 14], и иона Sr^+ в соединениях $Sr^+(NH_3)_n$ [15] как функции числа молекул n . Процесс элиминирования водорода в аквакомплексах Mg^+ и Ca^+ (с заменой водорода на дейтерий) был подробно изучен экспериментально [6] для $n = 6-14$ и сопоставлен с данными квантово-химического неэмпирического расчета для $[Mg(H_2O)_6]^+$ [6, 7]. При $n \geq 6$ процесс описывается схемой



и является термодинамически выгодным, полная энергия системы $MgOH^+(H_2O)_5 + H$, согласно [7], ниже энергии кластера $[Mg(H_2O)_6]^+$ на $\approx 0.5 \text{ эВ}$.

Ионы магния представляют значительный интерес для целого ряда каталитических процессов, им в частности приписывается роль активаторов в процессе кооперативного переноса протона по цепочке водородных связей в биологически активных структурах. Для инициирования этих процессов требуются относительно большие запасы энергии. Ионизация воды под воздействием металлов, прежде всего магния, используется ферментами для получения ионов гидроксила и H^+ , которые играют ключевую роль в их каталитической активности. В природных соединениях двухвалентных металлов основной интерес представляют двухзарядные ионы, ионы Mg^{2+}, Ca^{2+} обычно связаны с ионами кислорода, число которых в пределах первой координационной сферы преимущественно равно 4 или 6.

Представляет интерес изучение не только основных состояний комплексов двухвалентных металлов, но и некоторых возбужденных, в том числе триплетных. Триплетные состояния характеризуются относительно большим временем жизни и могут быть накопителями химической энергии, для многих из них характерен внутримолекулярный перенос энергии с большим квантовым выходом.

Нашей задачей является поиск условий и процессов, в которых сольватированные ионы Mg^{2+}, Ca^{2+} выступают в роли накопителей химической энергии, аквакомплексы $[M(H_2O)_6]^{2+}$ представляют при этом самостоятельный интерес, а могут

Таблица 1. Значения первого (IP1) и второго (IP2) потенциалов ионизации (эВ) атомов Mg, Ca и IP1 молекулы H₂O в базисе 6-31G(3d)

	Mg		Ca		H ₂ O
	IP1	IP2	IP1	IP2	
HF	6.604	14.718	5.199	11.317	10.917
MP2(FC)	7.289	14.836	5.810	11.627	12.437
Опыт	7.646	15.035	6.113	11.872	12.614

Примечание. Энергия основных состояний в приближении метода RHF составляет –199.5959998, –676.7093958 и –76.0185726 а. е. для Mg, Ca и H₂O соответственно.

Таблица 2. Абсолютные значения энергии отрыва (захвата) электрона для гидратов типа [M(H₂O)₆]^{q+} ($q = 0, 1, 2$), эВ

q	HF			MP2(FC)		
	$q = 0$	$q = 1$	$q = 2$	$q = 0$	$q = 1$	$q = 2$
M = Mg						
0	0.0000	2.0327	7.6849	0.0000	3.0321	9.3855
1	2.0099	0.0000	5.6279	3.0098	0.0000	6.3296
2	7.5884	5.6019	0.0000	9.2884	6.3030	0.0000
M = Ca						
0	0.0000	2.1482	7.6036	0.0000	3.0128	9.1065
1	2.1378	0.0000	5.4422	3.0008	0.0000	6.0794
2	7.5509	5.4255	0.0000	9.0471	6.0613	0.0000

Примечание. Приведены энергии адиабатических переходов между различными зарядовыми состояниями. Исходное состояние соответствует строке, а конечное – столбцу, на пересечении которых находится абсолютное значение энергии.

Таблица 3. Значения полной энергии ($-E$, а. е.) аквакомплексов [M(H₂O)₆]²⁺ в синглетном и триплетном состояниях

Состояние	M = Mg	M = Ca
<i>S</i>	655.4599038	1132.6221088
<i>T</i>	655.1542805	1132.3300248
<i>T*</i>	655.3101582	1132.4106629

Примечание. Значения энергии синглетного состояния при равновесной геометрии E_S , триплетного состояния с геометрией соответствующего синглетного состояния (адиабатический переход) E_T и триплетного состояния в оптимизированной конфигурации E_{T^*} вычислены методом HF в базисе 6-31G(3d) с варьированием всех геометрических параметров. Среднее расстояние между атомом металла и кислорода составляет $R(\text{Mg}-\text{O}) = 2.096 \text{ \AA}$, $R(\text{Ca}-\text{O}) = 2.433 \text{ \AA}$. Заряды на атомах Mg и Ca равны соответственно 1.03 и 1.10 e_0 (по Малликену).

рассматриваться и в качестве модельных систем при описании более сложных процессов. В этой связи мы обращаем внимание на триплетные состояния, процесс элиминирования водорода и последующий процесс захвата электрона, который ведет к возникновению как триплетного, так и синглетного состояний иона $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$. Насколько нам известно, триплетные состояния в гидрокомплексах двухвалентных металлов не рассматривались в литературе. Это, возможно, связано и с тем обстоятельством, что триплетные состояния могут представлять сколько-либо реальный интерес (как будет показано ниже) лишь для $n \geq 6$, так как в этих условиях, т.е. в случае больших (протяженных) сольватных оболочек происходит уменьшение энергетической щели между синглетными (*S*) и триплетными (*T*) состояниями. Геометрические параметры комплекса в триплетном и синглетном состояниях существенно отличаются; такого рода примеры были уже отмечены ранее, в частности для катионов $[\text{O}(\text{He})_2]^{2+}$ [16] и $[\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ [17].

В квантово-химических расчетах систем $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$) к настоящему времени известны близкие по энергии конфигурации: в основном состоянии все шесть молекул воды находятся в пределах первой сольватной оболочки, затем следует конфигурация с четырьмя молекулами воды в первой сольватной оболочке и с двумя – во второй и далее соответственно – с пятью и одной молекулами воды [6]. Ниже вычислены энергии комплексов с шестью молекулами воды в синглетном и в триплетном состояниях с полной оптимизацией геометрии с целью определения разности упомянутых энергий *S*- и *T*-состояний.

Остановимся на некоторых деталях вычислительной схемы. На атомах Mg и Ca были взяты следующие базисные наборы $\text{Mg}(16s, 10p, 3d) \rightarrow [4s, 3p, 3d]$, $\text{Ca}(22s, 16p, 3d) \rightarrow [5s, 4p, 3d]$, молекула воды описывалась базисными наборами $(10s, 4p, 3d) \rightarrow [3s, 2p, 3d]$ на кислороде и базисным набором $(4s) \rightarrow [2s]$ на водороде. Включение поляризующих функций на водороде в слабой степени отражается на геометрических параметрах системы, что отмечалось неоднократно в литературе, расширение же числа поляризующих функций на кислороде $(1d) \rightarrow (2d)$ и в меньшей степени $(2d) \rightarrow (3d)$ влияет на геометрию и потенциалы ионизации. В табл. 1 представлены первые и вторые потенциалы ионизации атомов металла и молекулы воды в приближении RHF и UHF, а также – в приближении MP2 (FC).

В табл. 2 приведены вычисленные по программе GAMESS [18] первые и вторые вертикальные потенциалы ионизации аквакомплексов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$). Вслед за ионизацией происходит релаксация геометрии образовавшегося иона, в результате которой второй потенциал ионизации

при новой геометрии несколько отличен от вертикального второго потенциала ионизации (при исходной геометрии). Изменяется и энергия захвата электрона, она отлична от потенциала ионизации. Разность величины потенциала ионизации и энергии захвата электрона является энергетической характеристикой эффекта релаксации. Эти данные также представлены в табл. 2.

В табл. 3 приведены полные энергии аквакомплексов в основном синглетном и в возбужденном триплетном состояниях при геометрии исходного синглетного состояния E_T , в также при учете релаксации геометрии (энергия E_T^* , которая оказывается, как следует из приведенных данных, весьма существенной).

На рис. 1 схематически представлено изменение геометрии аквакомплекса с шестью молекулами воды для ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} при переходе из исходного синглетного состояния (с точностью до разности длин связей $\text{Mg}-\text{O}$ и $\text{Ca}-\text{O}$ обе структуры подобны) в возбужденное триплетное. В триплетном состоянии оптимизация геометрии приводит к резкому различию характеристик сольватных оболочек ионов магния и кальция. В случае иона Mg^{2+} видно отщепление только одного атома водорода, что систематически повторяется в различных расчетных схемах при более или менее случайном выборе одной из молекул воды в пределах первой сольватной оболочки. В случае же иона Ca^{2+} систематически повторяется удаление двух-трех атомов водорода на значительное расстояние, что применительно к реальным условиям будет означать преимущественный выброс двух-трех атомов водорода. Эти соображения подтверждаются анализом собственных чисел квадрата полного спина в методе UHF. Эти числа изменяются в ходе релаксации геометрии: для комплекса магния в исходном и в конечном триплетном состояниях эти числа составляли соответственно 2.001 и 2.006, в случае же комплекса кальция исходное состояние характеризовалось числом 2.011, конечное, характеризуемое максимальным удалением атомов водорода (условно – разрыв химической связи) – числом 3.011, что можно интерпретировать как стремление к предельному значению 15/4 (к случаю трех свободных спинов).

В ходе расчета было также выяснено, что в кластерах из четырех молекул воды разность энергий триплетного и синглетного состояний в ~1.5 раза выше, чем в случае шести молекул воды в пределах первой сольватной оболочки. При условии выполнения подобной же тенденции при переходе к структурам с двумя сольватными оболочками можно ожидать (с большой вероятностью), что разность энергий триплетного и синглетного состояний будет заметно сокращаться.

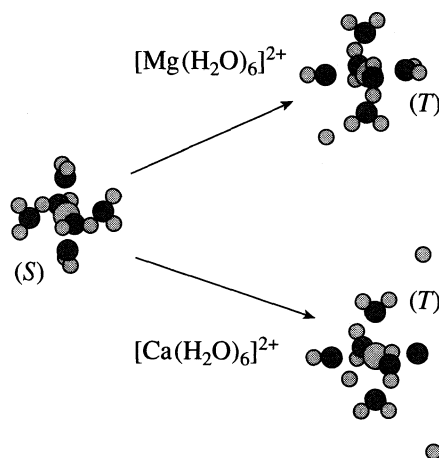


Рис. 1. Схема распада триплетных (T) состояний аквакомплексов магния и кальция.

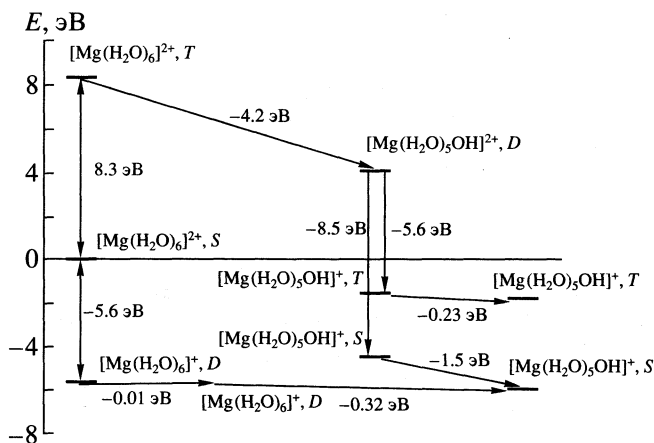


Рис. 2. Изменение полной энергии гидратов магния в процессе релаксации геометрии, элиминирования атома водорода и захвата электрона в синглетном (S) и триплетном (T) состояниях; D – дублет.

Энергетические параметры одно- и двухзарядных аквакомплексов магния в различных спин-состояниях (D – дублетное состояние) представлены на рис. 2, на котором за уровень отсчета энергии принята энергия $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в синглетном состоянии. В случае иона $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ энергетический выигрыш в процессе элиминирования водорода оценен в рассмотренном приближении величиной 0.32 эВ, что неплохо согласуется с приведенными выше данными [7]. Учет релаксации геометрии существен: происходит в ~2 раза уменьшение разности энергий триплетного и синглетного состояний. Аналогичные данные для иона кальция представлены на рис. 3. Влияние растворителя, как это предполагает программа GAMESS, может быть качественно оценено в континуальном приближении. При варьировании радиуса полости в разумных пределах было выяснено, что полные энергии изменяются при этом

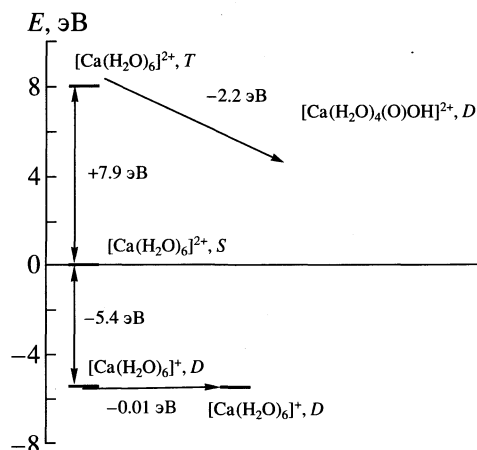


Рис. 3. Изменение полной энергии гидратов кальция в процессе релаксации геометрии, элиминирования атома водорода и захвата электрона в синглетном (S) и триплетном (T) состояниях; D – дублет.

линейно и тем самым представляющие основной интерес разности полных энергий относительно стабильны.

Можно заключить, что ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} в комплексах $[M(H_2O)_6]^{2+}$ в триплетном электронном состоянии ведут себя в отношении элиминирования водорода различным образом: в случае иона магния весь запас энергии тратится на разрыв одной OH-связи, в случае иона кальция – на разрыв трех OH-связей. В случае ионов магния атомы водорода приобретают значительную энергию, ионы же кальция имеют тенденцию “распылять” свою энергию, путем преобразования в энергию движения трех атомов водорода (возможно, ионов H) в различных направлениях.

А.С. Давыдов выдвинул в свое время идею о процессе кооперативного перемещения протонов по цепочке молекул воды, связанных между собой водородными связями и рассмотрел процесс переноса энергии в различных условиях, в том числе и в биологических структурах [19]. Согласно приведенному выше анализу, в сложных сольватных оболочках такой механизм представляется наиболее вероятным при условии возникновения триплетных состояний, причем ключевую роль в активации этого процесса следует приписать ионам магния. Связанные с ионом магния це-

почки молекул воды известны в биомолекулах, в частности – в тубулине [20].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32946). Авторы благодарят руководство вычислительного центра Санкт-Петербургского университета за возможность использования вычислительного кластера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hertel I.V., Huglin C., Nitsch C., Schulz C.P. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 1767.
2. Barnett R.N., Landman U. // Ibid. 1993. V. 70. P. 1775.
3. Feller D.J., Glendening E.D., Woon D.E. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 2526.
4. Feller D.J., Glendening E.D., Kendall R.A., Peterson K.A. // Ibid. 1994. V. 100. P. 4981.
5. Glendening E.D., Feller D.J. // Ibid. 1995. V. 103. P. 3526.
6. Sanekata M., Mizaizu F., Fuke K. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 747.
7. Watanabe H., Iwata S., Hashimoto K. et al. // Ibid. 1995. V. 117. P. 755.
8. Bock C.W., Kaufman A., Glusker J.P. // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 419.
9. Pavlov M., Siegbahn P.E.M., Sandstrom M. // J. Phys. Chem. 1998. V. A 102. P. 219.
10. Gastleman A.W. (Jr.), Bowen K.H. (Jr.) // Ibid. 1996. V. 100. P. 12911.
11. Bock C.W., Katz A.K., Markham G.D., Glusker J.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 7360.
12. Rodrigues-Gruz S.E., Jorkusch R.A., Williams E.R. // Ibid. 1999. V. 121. P. 1986.
13. Bauschlicher C.W. (Jr.), Langhoff S. R., Partridge H. et al. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 5142.
14. Misaizu F., Sanekata M., Fuke K. // Ibid. 1994. V. 100. P. 1161.
15. Shen M.H., Farrar J.M. // Ibid. 1991. V. 94. P. 3322.
16. Тулуб А.В., Панин А.И., Хайт Ю.Г. // Оптика и спектроскопия. 1998. Т. 84. №1. С. 35.
17. Тулуб А.В., Панин А.И. // Там же. 1998. Т. 85. № 5. С. 755.
18. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
19. Давыдов А.С. // Солитоны в молекулярных системах. Киев: Наукова Думка, 1988. 304 с.
20. Stefanov V.E., Tulub A.A., Pavlenko V.K., Kutin A.A. // Anales de Quimica Int. Ed. 1988. P. 250.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 546'881

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ рН-ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ВОЛЬФРАМ-ВАНАДИЕВЫХ РАСТВОРАХ

© 2002 г. Г. М. Розанцев*, О. И. Сазонова*, Ю. В. Холин**

* Донецкий национальный университет, Украина

** Харьковский национальный университет, Украина

Поступила в редакцию 16.05.2001 г.

Предложены модели процессов поликонденсации в подкисленных растворах, содержащие ионы HVO_4^{2-} и WO_4^{2-} , которые адекватно описывают результаты рН-потенциометрического титрования в разбавленных растворах ($c_{\text{V+W}}^\circ = 10^{-3}$ моль/л) при соотношениях $\text{V} : \text{W} = 1 : 5, 2 : 4, 3 : 3, 4 : 2, 5 : 1$. Построены диаграммы распределения поли- и изополианионов ванадия (V) и вольфрама (VI) в интервале рН 3–10 ($Z = 0\text{--}3.50$) на фоне нитрат-ионов. Показано, что в разбавленных растворах происходит преимущественное образование изополивольфрамованадатов шестого ряда, сохраняющих заданное изначальное соотношение $\text{V} : \text{W}$. Определены концентрационные константы образования поливольфрамванадиевых анионов в водных растворах.

В настоящее время свойства, состав и строение некоторых кристаллических вольфрамванадиевых комплексов довольно хорошо изучены. Менее исследовано образование анионов этих соединений в растворе, хотя вопрос о соответствии состава соединений в твердом виде и ионов в растворе является весьма актуальным. Наиболее вероятными формами существования этих ионов в растворе являются гексамеры $\text{V}_n\text{W}_{6-n}\text{O}_{19}^{(2+n)-}$ ($n = 1\text{--}3$) и додекамеры $\text{V}(\text{W}_{12-n}\text{V}_n)\text{O}_{40}^{(3+n)-}$ ($n = 2\text{--}4$), предложенные еще в 70–80-х годах [1–3]. Однако до настоящего времени остается нерешенным вопрос о зонах существования вольфрамванадиевых изополианионов при различных концентрациях и соотношениях вольфрама (VI) и ванадия (V) в растворе, о степени протонирования анионов и их количественных характеристиках. Неясно также, возможно ли одновременное существование в растворах индивидуальных и смешанных форм анионов. Изучение этих аспектов очень важно в плане целенаправленного синтеза изополивольфрамованадатов из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение состояния смешанных вольфрамванадиевых полианионов в водном растворе проводили методом рН-потенциометрического титрования при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ на иономере ЭВ-74. Для этого использовали водные растворы Na_3VO_4 (х.ч.), Na_2WO_4 (ч.д.а.), HNO_3 (х.ч.), NaNO_3 (х.ч.). Точные

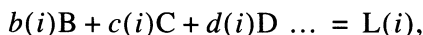
концентрации растворов устанавливали химическим анализом: содержание ванадия – окислительно-восстановительным титрованием солью Мора ($\delta = \pm 1\%$); вольфрама – гравиметрическим методом (весовая форма WO_3 , $\delta = \pm 0.5\%$), азотной кислоты – титрованием навески буры ($\delta = \pm 0.8\%$). Растворы готовили на дистиллированной воде, очищенной от CO_2 по ГОСТ 4517-87 (СТ СЭВ 435-86). Исследование проводили при общей концентрации d -элементов $c_x^\circ = 10^{-3}$ моль/л при соотношениях $\text{V} : \text{W} = 1 : 5, 2 : 4, 3 : 3, 4 : 2, 5 : 1$.

В растворах поддерживали постоянную ионную силу добавлением рассчитанного количества нитрата натрия до концентрации 0.1 моль/л. Количество добавляемой при титровании кислоты отвечало величине $Z = c^\circ(\text{H}^+)/c_x^\circ$ (где $c^\circ(\text{H}^+)$ – общая концентрация H^+ в растворе, c_x° – концентрация компонентов $(\text{V} + \text{W})$ с шагом $\Delta Z = 0.05$ и интервалом $Z = 0\text{--}3.50$). Используемая величина Z позволяет сопоставлять зоны поликонденсации при различных количествах ванадия (V) и вольфрама (VI), так как не зависит от концентрации несвязанных ионов $[\text{H}^+]$. Ионное произведение воды рассчитывалось по формуле $K_{\text{W}} = K_{\text{W}}^\circ/f_{\pm}^2$, где $K_{\text{W}}^\circ = 10^{-14}$, $f_{\pm}$ – средний коэффициент активности ионов воды с учетом ионной силы раствора, вычисленный по расширенному уравнению Дебая–Хюккеля.

Поиск моделей равновесных систем, адекватно описывающих экспериментальные дан-

ные, по зависимости состав–свойство – необходимый этап исследования комплексобразования в растворах. Регистрируемым свойством в нашем случае является рН. Найти модель – значит определить число сортов и стехиометрию химических форм, а также константы равновесия реакций между ними. Математическое моделирование проводили с помощью программы CLINP [4].

Реакции в системе записывали в канонической форме:



где B, C, D – независимые компоненты, общие для всех реакций (общее обозначение – R(j)); $b(i)$, $c(i)$, $d(i)$ – стехиометрические коэффициенты при компонентах в i -й реакции (среди них могут быть и отрицательные величины), $L(i)$ – реагенты. Количество компонентов – m , реагентов – s . Стехиометрические коэффициенты образуют матрицу N размером $s \times m$. В число этих реакций включали тривиальные – получения компонентов из самих себя: $R(j) = R(j)$, с константой равновесия 1. Также учитывали диссоциацию воды, при этом константу рассчитывали с учетом ионной силы раствора. Условия равновесия для всех реакций записывали в виде закона действия масс:

$$\lg [L(i)] = \lg K_i + b(i) \lg [B] + \\ + c(i) \lg [C] + d(i) \lg [D],$$

где величины в квадратных скобках – равновесные концентрации, K_i – константа равновесия реакции (константа устойчивости продукта $L(i)$).

Математической моделью, описывающей кривую рН-потенциометрических измерений, являлась система уравнений материального баланса и закон действия масс. Условия материального баланса компонентов имели вид:

$$c_j = \sum_{i=1}^s N_{ij} K_i \prod_{k=1}^m [R_k]^{N_{ik}}, \quad j = 1, 2, \dots, m,$$

где c_j – общая концентрация j -го компонента; i – количество комплексов ($i = 1, 2, \dots, s$); $[R_k]$ – равновесные концентрации независимых компонентов, в исследуемой системе; $\|N_{ij}\|$ – матрица стехиометрических коэффициентов. Для расчета констант программа использует зависимость состав–свойство. При этом выбираются результаты измерения таких свойств равновесной системы, которые можно представить как линейную комбинацию равновесных концентраций

$$A(k) = e(1)[L(1)]_k + e(2)[L(2)]_k + \dots + \\ + e(s)[L(s)]_k, \quad k = 1, 2, \dots, V,$$

где A – измеряемое свойство (рН), k – номер экспериментальной точки, $e(i)$ – фактор интенсивности частиц $L(i)$, $[L(i)]_k$ – равновесная концентрация частиц $L(i)$ в k -м растворе. Мерой качества модели служила критериальная функция вида

$$U = \sum_{k=1}^V \omega_k \Delta A_k^2,$$

где V – количество экспериментальных точек, $\omega_k = \alpha_k^{-2}$ – статистический вес k -го измерения, α_k – оценка среднего квадратического отклонения разности $\Delta A_k = A_k^B - A_k^E$, индексы B и Э означают соответственно “вычислено по модели” и “эксперимент”. Для минимизации критериальной функции использовали метод Гаусса–Ньютона [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ионные формы, образующиеся в исследованных процессах поликонденсации, приведены в табл. 1.

Для математического моделирования процессов, происходящих в растворе, были рассмотрены альтернативные варианты возможных равновесий при соотношении $V : W = 2 : 4$, что после выбраковки моделей позволило представить картину состояния ионов в смешанных растворах не только в данном случае, но и при других соотношениях $V : W = 1 : 5, 3 : 3, 4 : 2, 5 : 1$ в условиях эксперимента. Результаты рН-потенциометрического титрования раствора с концентрацией $c_{V+W}^0 = 10^{-3}$ моль/л и соотношением $V : W = 2 : 4$ представлены на рис. 1 экспериментальной зависимостью Z от рН, которая свидетельствует о наличии нескольких зон поликонденсации в изучаемых растворах. Существование этих зон может быть связано как с образованием индивидуальных изополивольфраматов и изополиванадатов, так и с возможностью образования смешанных изополивольфрамованадатов.

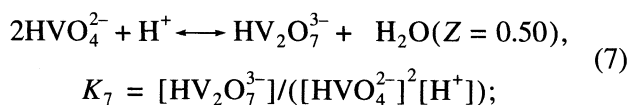
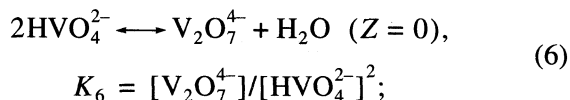
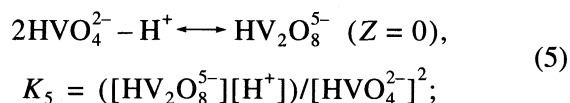
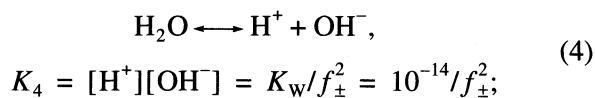
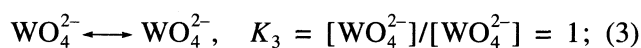
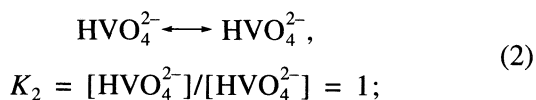
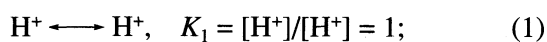
Сразу после смешивания исходных компонентов – растворов ортованадата (рН ~ 11) и ортовольфрамата (рН ~ 8) натрия и еще до добавления кислоты ($Z = 0$) стало очевидно, что в смешанных растворах не существует аниона VO_4^{3-} . Начальное значение рН ~ 9 полученного раствора больше соответствует существованию в растворах протонированной формы ортованадат-аниона, образовавшейся в результате перехода: $VO_4^{3-} + H^+ \longleftrightarrow HVO_4^{2-}$. Поэтому математическое моделирование в смешанных растворах и последую-

Таблица 1. Константы ($\lg K_i(s)$) образования ионных форм при $c_{V+W}^0 = 10^{-3}$ моль/л и различных отношениях $V : W$

№	Ионная форма	$V : W = 1 : 5$	$V : W = 2 : 4$	$V : W = 3 : 3$	$V : W = 4 : 2$	$V : W = 5 : 1$
1	$HV_2O_8^{5-}$	-6.99 (0.19)	-10.41 (0.19)	-10.37 (0.23)	-7.31 (0.05)	-7.35 (0.07)
2	$V_2O_7^{4-}$	2.64 (0.08)	0.98 (0.18)	0.44 (0.09)	—	—
3	$HV_2O_8^{5-}$	—	8.55 (0.17)	—	—	—
4	$V_4O_{13}^{6-}$	—	—	—	24.62 (0.08)	24.79 (0.10)
5	$V_3O_9^{3-}$	28.57 (0.08)	26.75 (0.18)	26.59 (0.11)	29.50 (0.06)	—
6	$W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$	—	25.43 (0.09)	—	—	—
7	$W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$	55.25 (0.14)	—	—	—	—
8	$W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$	126.46 (0.25)	—	—	—	—
9	$V_xW_{6-x}O_{19}^{(2+x)-}$	72.99 (0.09)	73.25 (0.12)	65.54 (0.08)	61.11 (0.15)	55.60 (0.11)
10	$HV_xW_{6-x}O_{19}^{(1+x)-}$	75.62 (0.49)	—	—	—	—
11	$H_2V_xW_{6-x}O_{19}^{x-}$	—	84.90 (0.12)	77.84 (0.14)	75.06 (0.10)	—
12	$H_3V_xW_{6-x}O_{19}^{(x-1)-}$	—	89.53 (0.13)	83.58 (0.12)	80.82 (0.36)	75.58 (0.08)
13	$H_4V_xW_{6-x}O_{19}^{(x-2)-}$	—	—	88.83 (0.11)	87.06 (0.13)	—
14	$H_5V_xW_{6-x}O_{19}^{(x-3)-}$	—	—	91.77 (0.34)	92.68 (0.09)	87.64 (0.06)
15	$H_6V_xW_{6-x}O_{19}^{(x-4)-}$	—	—	—	97.42 (0.08)	—
16	$H_7V_xW_{6-x}O_{19}^{(x-5)-}$	—	—	—	—	98.38 (0.11)
17	VO_2^+	—	—	—	15.28 (0.35)	16.44 (0.19)
18	H_2WO_4	—	—	—	11.86 (0.28)	13.65 (0.30)

Примечание. В скобках указаны величины среднеквадратичных отклонений логарифмов констант образования.

щие расчеты проводили, считая исходными компонентами растворов ионы HVO_4^{2-} и WO_4^{2-} . Результаты моделирования представлены на рис. 1 кривыми 1–3. В модели I использованы только индивидуальные изополианионы ванадия (V) и вольфрама (VI), состав и области существования которых в водном растворе были уточнены ранее [5, 6], и которые можно представить схемой гипотетических реакций (1)–(6), (8)–(12) и (16)–(18) в исследуемом диапазоне $Z = \nu(H^+)/\nu(HVO_4^{2-} + WO_4^{2-}) = 0–3.50$:



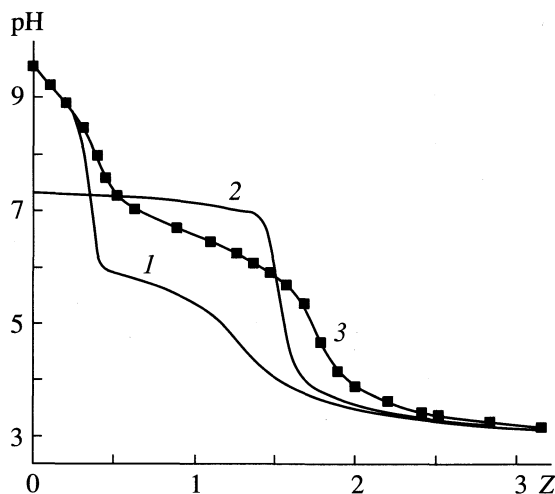
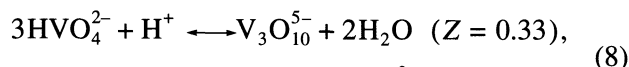
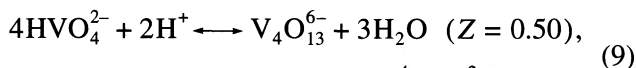


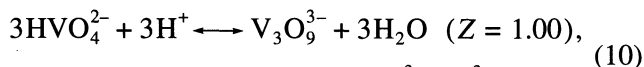
Рис. 1. Зависимости pH от Z при V : W = 2 : 4. Точки – экспериментальные данные, кривые – расчет: I модель (I), II (2), III (3).



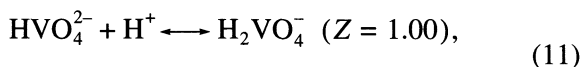
$$K_8 = [\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}]/([\text{HVO}_4^{2-}]^3 [\text{H}^+]);$$



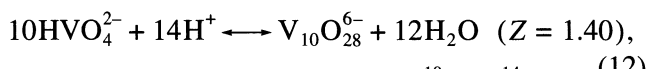
$$K_9 = [\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}]/([\text{HVO}_4^{2-}]^4 [\text{H}^+]^2);$$



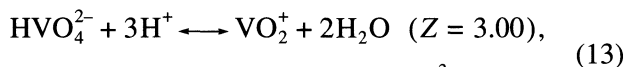
$$K_{10} = [\text{V}_3\text{O}_9^{3-}]/([\text{HVO}_4^{2-}]^3 [\text{H}^+]^3);$$



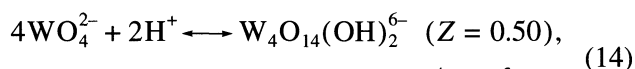
$$K_{11} = [\text{H}_2\text{VO}_4^-]/([\text{HVO}_4^{2-}] [\text{H}^+]);$$



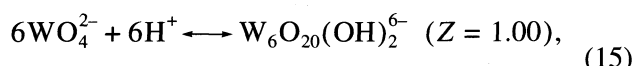
$$K_{12} = [\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}]/([\text{HVO}_4^{2-}]^{10} [\text{H}^+]^{14});$$



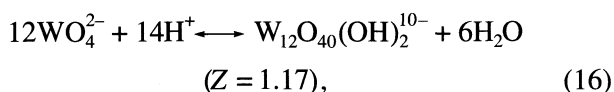
$$K_{13} = [\text{VO}_2^+]/([\text{HVO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^3);$$



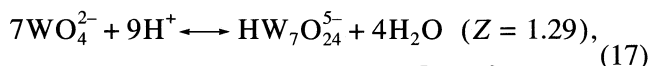
$$K_{14} = [\text{W}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2^{6-}]/([\text{WO}_4^{2-}]^4 [\text{H}^+]^2);$$



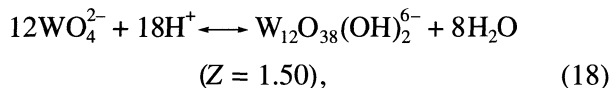
$$K_{15} = [\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}]/([\text{WO}_4^{2-}]^6 [\text{H}^+]^6);$$



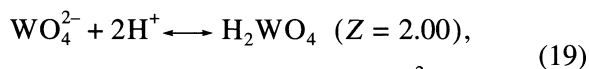
$$K_{16} = [\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}]/([\text{WO}_4^{2-}]^{12} [\text{H}^+]^{14});$$



$$K_{17} = [\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}]/([\text{WO}_4^{2-}]^7 [\text{H}^+]^9);$$



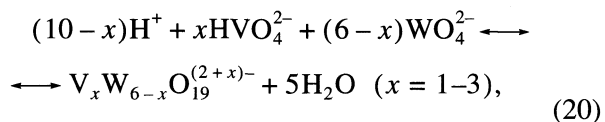
$$K_{18} = [\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}]/([\text{WO}_4^{2-}]^{12} [\text{H}^+]^{18});$$



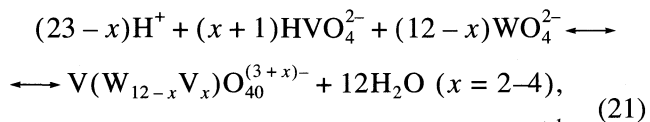
$$K_{19} = [\text{H}_2\text{WO}_4]/([\text{WO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^2).$$

Ход кривой I (рис. 1), соответствующий модели I, адекватно описывает процессы поликонденсации частиц только в интервале Z = 0–0.35. Наличие $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{теор}} - \text{pH}_{\text{эксп}} > 0.15$ ед. (табл. 2, модель I) указывает на то, что при более высоких значениях Z модель I не соответствует реальному процессу поликонденсации в растворе.

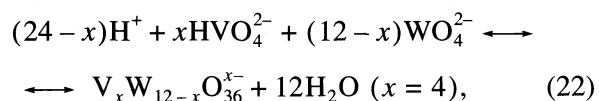
Модель II включала только смешанные вольфрамованадат анионы, выбранные из наиболее часто встречающихся в литературе. В первую очередь это анионы $\text{V}_n\text{W}_{6-n}\text{O}_{19}^{(2+n)-}$ (n = 1, 2) и $\text{V}(\text{W}_{12-n}\text{V}_n)\text{O}_{40}^{(3+n)-}$ (n = 2, 3, 4), предложенные в [1, 2], и анионы типа $\text{V}_n\text{W}_{6-n}\text{O}_{19}^{(2+n)-}$ (n = 3), $\text{V}_n\text{W}_{12-n}\text{O}_{36}^{n-}$ (n = 4), $\text{V}_n\text{W}_{12-n}\text{O}_{38}^{(4+n)-}$ (n = 2, 4), предлагавшиеся в [3]:



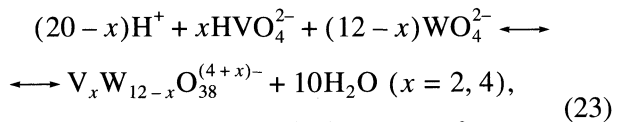
$$K_{19+x} = [\text{V}_x\text{W}_{6-x}\text{O}_{19}^{(2+x)-}]/([\text{HVO}_4^{2-}]^x \times [\text{WO}_4^{2-}]^{6-x} [\text{H}^+]^{10-x});$$



$$K_{21+x} = [\text{V}(\text{W}_{12-x}\text{V}_x)\text{O}_{40}^{(3+x)-}]/([\text{HVO}_4^{2-}]^{x+1} \times [\text{WO}_4^{2-}]^{12-x} [\text{H}^+]^{23-x});$$



$$K_{26} = [\text{V}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{36}^{x-}]/([\text{HVO}_4^{2-}]^x [\text{WO}_4^{2-}]^{12-x} [\text{H}^+]^{24-x});$$



$$K_{27,28} = [\text{V}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{38}^{(4+x)-}]/([\text{HVO}_4^{2-}]^x \times [\text{WO}_4^{2-}]^{12-x} [\text{H}^+]^{20-x}).$$

Таблица 2. Критерии достоверности (ΔpH) для расчета при соотношении $V : W = 2 : 4$ для моделей I–III

Z	I	II	III
0	–0.01	–2.23	–0.01
0.11	–0.01	–1.91	0.01
0.21	0.02	–1.60	0.01
0.32	–0.07	–1.17	–0.01
0.40	–1.96	–0.70	0.01
0.45	–1.62	–0.01	–0.03
0.53	–1.37	–0.31	–0.03
0.63	–1.21	0.02	–0.09
0.89	–1.15	0.23	–0.07
1.10	–1.23	0.48	0.03
1.26	–1.52	0.66	0.05
1.37	–1.72	0.75	0.07
1.47	–1.80	1.05	0.06
1.58	–1.76	0.83	–0.02
1.68	–1.57	–1.27	–0.06
1.79	–0.99	–1.35	0.06
1.89	–0.58	–0.85	0.07
2.00	–0.38	–0.48	0.08
2.21	–0.22	–0.31	0.09
2.42	–0.13	–0.18	0.09
2.52	–0.10	–0.09	0.09
2.84	–0.08	–0.07	0.06
3.15	–0.04	–0.05	0.07
3.28	0.07	–0.02	0.10

Примечание. Модель I: VO_4^{3-} , $HV_2O_8^{5-}$, HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{4-}$, $V_3O_{10}^{5-}$, $V_4O_{13}^{6-}$, $H_2VO_4^-$, $V_3O_9^{3-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$, WO_4^{2-} , $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$, $HW_7O_{24}^{5-}$, $W_{12}O_{38}(OH)_2^{6-}$. Модель II: $VW_5O_{19}^{3-}$, $V_2W_4O_{19}^{4-}$, $V_3W_3O_{19}^{5-}$, $VW_{11}VO_{40}^{4-}$, $VW_{10}V_2O_{40}^{5-}$, $VW_9V_3O_{40}^{6-}$, $VW_8V_4O_{40}^{7-}$, $V_4W_8O_{36}^{4-}$, $V_4W_8O_{38}^{8-}$, $V_2W_{10}O_{38}^{6-}$. Модель III: WO_4^{2-} , $HV_2O_8^{5-}$, $V_2O_7^{4-}$, $HV_2O_7^{3-}$, $W_4O_{14}(OH)_2^{6-}$, $V_3O_9^{3-}$, $V_2W_4O_{19}^{4-}$, $H_2V_2W_4O_{19}^{2-}$, $H_3V_2W_4O_{19}^-$.

Таблица 3. Критерии достоверности (ΔpH) для расчета при разных соотношениях $V : W$ для моделей IV–VII

Z	1 : 5 (IV)	3 : 3 (V)	4 : 2 (VI)	5 : 1 (VII)
0	0.01	0.03	–0.11	–0.12
0.06	–0.06	–0.07	–0.03	–0.05
0.13	0.06	–0.06	0.02	0.01
0.20	0.02	–0.03	0.06	0.04
0.39	–0.02	0.08	–0.02	0.02
0.53	0.01	–0.11	–0.02	–0.07
0.66	–0.02	0.03	0.01	0.02
0.79	–0.02	0.09	0.01	0.01
0.92	0.02	0.09	0.01	–0.05
1.18	–0.05	–0.03	–0.01	0.07
1.31	–0.05	–0.04	–0.02	0.05
1.45	0.03	0.01	0.01	0.04
1.58	–0.08	0.01	–0.01	–0.02
1.71	–0.03	0.01	0.01	–0.07
1.84	–0.01	0.01	–0.01	–0.03
1.91	0.01	–0.03	0.01	0.06
2.10	0.04	–0.01	–0.02	–0.02
2.36	0.08	0.03	–0.03	–0.04
2.63	0.09	0.03	–0.01	0.01
3.02	0.12	0.07	0.03	0.07
3.28	0.12	0.09	0.05	0.09

Примечание. Модель IV: $HV_2O_8^{5-}$, $V_2O_7^{4-}$, $V_3O_9^{3-}$, $W_6O_{20}(OH)_2^{6-}$, $W_{12}O_{40}(OH)_2^{10-}$, $VW_5O_{19}^{3-}$, $HVW_5O_{19}^{2-}$. Модель V: $HV_2O_8^{5-}$, $V_2O_7^{4-}$, $V_3O_9^{3-}$, $V_3W_3O_{19}^{5-}$, $H_2V_3W_3O_{19}^{3-}$, $H_3V_3W_3O_{19}^{2-}$, $H_4V_3W_3O_{19}^-$, $H_5V_3W_3O_{19}$. Модель VI: $HV_2O_8^{5-}$, $V_4O_{13}^{6-}$, $V_3O_{19}^{3-}$, $V_4W_2O_{19}^{6-}$, $H_2V_4W_2O_{19}^{4-}$, $H_3V_4W_2O_{19}^{3-}$, $H_4V_4W_2O_{19}^{2-}$, $H_5V_4W_2O_{19}^-$, $H_6V_4W_2O_{19}$, VO_2^+ , H_2WO_4 . Модель VII: $HV_2O_8^{5-}$, $V_4O_{13}^{6-}$, $V_5WO_{19}^{7-}$, $H_3V_5WO_{19}^{4-}$, $H_5V_5WO_{19}^{2-}$, $H_7V_5WO_{19}$, VO_2^+ , H_2WO_4 .

Расчет, проведенный по модели II, также не дал приемлемых результатов (рис. 1, кривая 2), а значения ΔpH превышают допустимые значения ($\Delta pH < 0.15$). Значительное отклонение расчетных pH от экспериментальных (табл. 2, модель II) свидетельствует о том, что образование смешанных изополианионов не может осуществляться из мономерных форм ванадия (V) и вольфрама (VI), типа VO_4^{3-} , WO_4^{2-} , HVO_4^{2-} , HWO_4^- . Скорее всего при невысоких значениях кислотности происходит образование индивидуальных изополисоединений,

определенные формы которых в результате поликонденсации превращаются в требуемые смешанные изополианионы. Все это указывает на то, что имеет смысл объединить модели I и II, создать некую комплексную модель, выбраковка которой может привести к адекватному описанию экспериментальных данных. Вполне естественно, что в составе такой модели сохранятся только те вольфрамовые и ванадиевые изополианионы, взаимодействие между которыми должно приводить к образованию смешанных изополианионов.

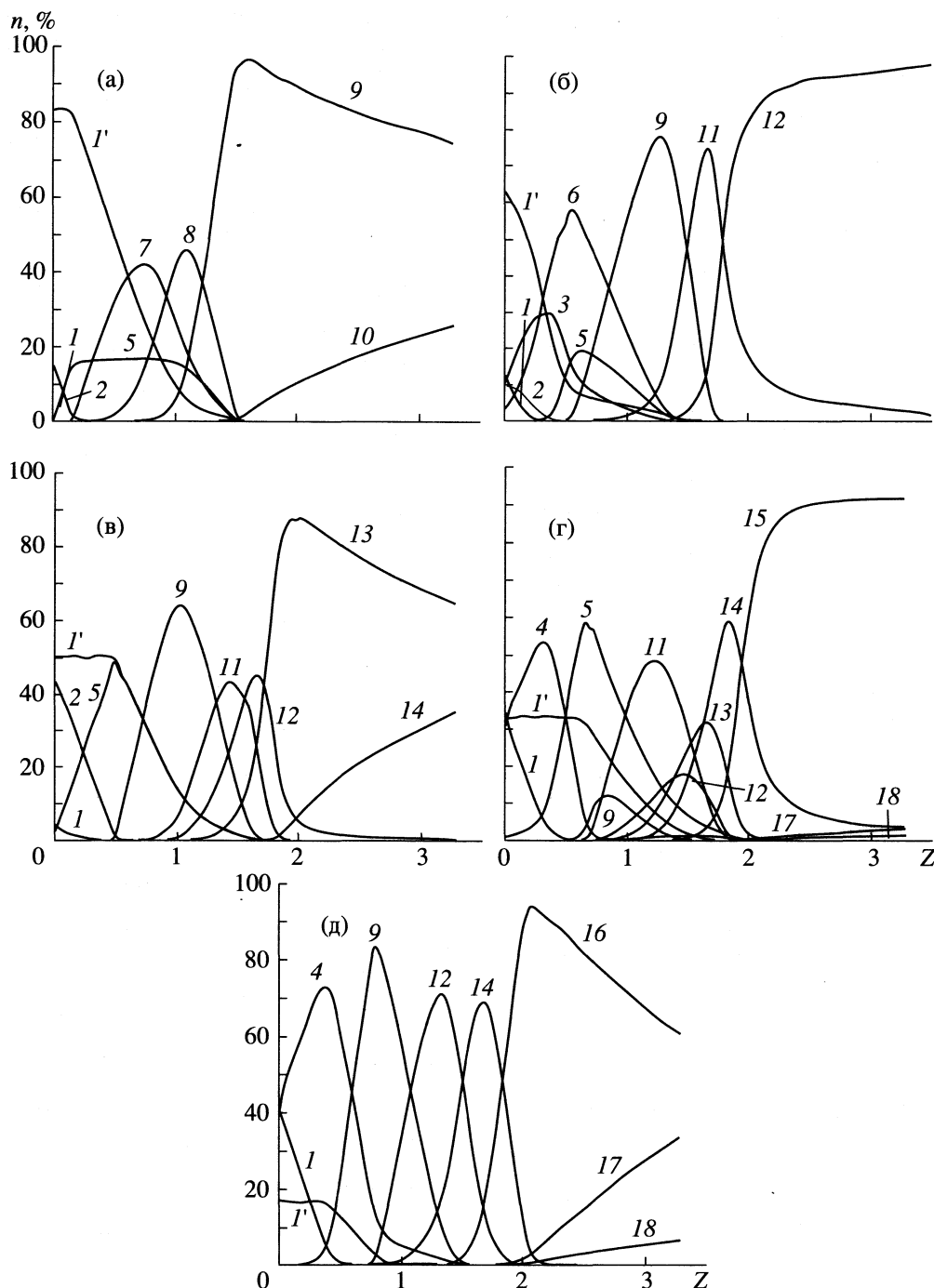
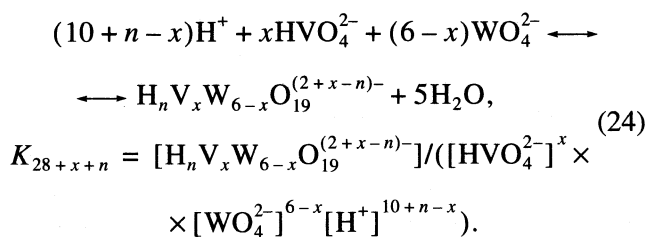


Рис. 2. Зависимость доли анионных форм от Z при $V : W = 1 : 5$ (а), $2 : 4$ (б), $3 : 3$ (в), $4 : 2$ (г), $5 : 1$ (д); $I' - \text{WO}_4^{2-}$, нумерация анионов см. табл. 1; $x = 1$ (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д).

Уравнения образования таких анионов: (1)–(7), (10), (14) и (24) при $x = 2$, $n = 0, 2, 3$, вошли в состав модели III, адекватно описывающей экспериментальные данные (рис. 1, кривая 3). Достоверность полученных данных подтверждается значениями погрешностей измерений pH менее 0.15 ед. (табл. 2, модель III).



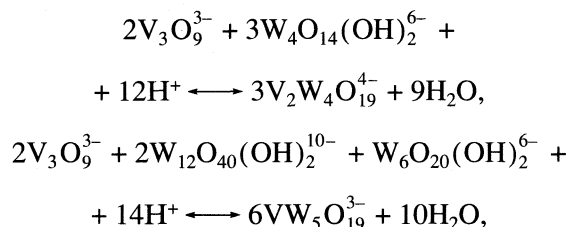
Для проверки возможности образования смешанных изополисоединений 12-го ряда к модели III добавлялись анионы, образующиеся по (21)–(23). Отсутствие каких-либо изменений в значениях ΔpH модели III свидетельствует о том, что если даже анионы 12-го ряда образуются в очень малых концентрациях, то они существенно не влияют на общий характер образования соединений с плотнейшей октаэдрической упаковкой.

Результаты моделирования данных pH-потенциометрического титрования смешанных растворов с суммарной концентрацией $c_{V+W}^0 = 10^{-3}$ моль/л и соотношением $V : W = 1 : 5, 3 : 3, 4 : 2, 5 : 1$ представлены в табл. 3. В модель IV ($V : W = 1 : 5$) вошли анионы, образующиеся по уравнениям (1)–(6), (10), (15), (16) и (24), где $x = 1, n = 0.1$; в модель V ($V : W = 3 : 3$) – анионы, образующиеся по уравнениям (1)–(6), (10) и (24), где $x = 3, n = 0, 2–5$; в модель VI ($V : W = 4 : 2$) – анионы, образующиеся по уравнениям (1)–(5), (9), (10), (13), (19) и (24), где $x = 4, n = 0, 2–6$; в модель VII ($V : W = 5 : 1$) – анионы, образующиеся по уравнениям (1)–(5), (9), (13), (19) и (24), где $x = 5, n = 0, 3, 5, 7$. Значения $\Delta pH < 0.15$ свидетельствуют об адекватности предложенных моделей реальному процессу в растворе (табл. 3).

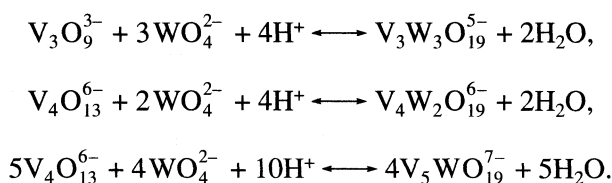
На рис. 2 представлены рассчитанные кривые распределения анионных форм при различных отношениях $V : W$ (зависимости $n = ac_{\text{иона}}/c_{V+W}$ от Z , где a – количество d -элемента в анионе). На диаграммах показано распределение доминирующих при данном Z ионных форм. В табл. 1 представлены результаты расчета концентрационных констант образования анионных форм в смешанных растворах. Достоверность полученных данных подтверждается значениями величин среднеквадратичных отклонений логарифмов констант (в табл. 1 указаны в скобках) и значениями остаточной дисперсии (0.16; 0.17; 0.15; 0.06 и 0.16 для систем с $V : W = 1 : 5; 2 : 4; 3 : 3; 4 : 2$ и $1 : 5$ соответственно).

Таким образом, основные равновесия в изученных системах связаны с образованием смешанных изополианионов шестого ряда, сохраняющих заданное изначально соотношение между ванадием (V) и вольфрамом (VI). Кроме того, оказалось, что в данных условиях эксперимента в

результате процессов поликонденсации в некоторых системах ($V : W = 1 : 5; 2 : 4$) образуются не только изополиванадат-анионы, но и изополивольфрамат-анионы, а смешанные изополисоединения образуются из триметаванадат- и тетравольфрамат-анионов по реакциям:



что скорее всего связано со сравнительно большим количеством вольфрама в этих системах. При соотношениях $V : W = 3 : 3, 4 : 2$ и $5 : 1$ образуются только поливанадат-анионы, тогда как вольфрам остается в растворе в мономерной форме, а образование изополисоединений становится возможным и по реакциям:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поуп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты: Пер. с англ. / Под ред. Э.Н. Юрченко. Новосибирск: Наука, 1990. 232 с.
2. Ильясова А.К., Ахметова А.К., Омарова Н.Д. // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26. № 8. С. 2093.
3. Максимовская Р.И., Ильясова А.К., Бегалиева Д.У. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 10. С. 2169.
4. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков: ФОЛИО, 2000. 288 с.
5. Сазонова О.И., Розанцев Г.М., Холин Ю.В. // Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. № 11. С. 1894.
6. Розанцев Г.М., Сазонова О.И., Холин Ю.В. // Там же. 1999. Т. 44. № 12. С. 2099.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:539.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ КОНТАКТА ЧАСТИЦ
В КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЕ МЕТОДОМ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2002 г. Е. М. Пестряев

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Поступила в редакцию 21.03.2001 г.

Методом молекулярной динамики исследованы структура, трансляционная самодиффузия и время пребывания частиц в первой координационной сфере своих соседей в системе сферических бесструктурных частиц на трехмерном каноническом ансамбле из 2744 частиц (постоянны число частиц, объем и температура), которые взаимодействуют между собой через потенциал Леннарда-Джонса. Все характеристики прослежены в интервале температур от кристаллического состояния до характеризуемой только ближним порядком жидкости – состоянии системы характеризовалось коэффициентом трансляционной самодиффузии и парной радиальной функцией распределения. Отмечено, что модельная система хорошо воспроизводит все статистические закономерности классической жидкости, и при всем этом в ней прослеживается закономерность во времени пребывания частиц в первой координационной сфере своих соседей. Показано, что распределение времен пребывания (жизни) описывается кривой с максимумом, после которого она простирается на четыре–шесть десятичных порядков в сторону больших времен с гиперболическим убыванием вероятности их появления. Доказано, что наивероятнейшее время жизни падает с увеличением температуры, среднее по ансамблю время жизни ведет себя так же, но изменяется несколько быстрее; среднее по ансамблю время жизни в 20–30 раз (в зависимости от температуры) превышает наивероятнейшее.

Влияние вязкости среды или коэффициентов вращательной и трансляционной самодиффузии (КСД) образующих ее молекул на скорость химических реакций относится к числу “классических” эффектов физико-химической кинетики. Если непосредственный химический акт осуществляется быстро, то скорость бимолекулярной реакции определяется частотой диффузионных встреч реагентов [1] и временем их пребывания вблизи друг друга. Последнее немаловажно, поскольку для протекания реакции необходимо возникновение определенной ориентации реакционных центров молекул, что, очевидно, происходит во времени за счет вращательной самодиффузии этих молекул. Это явление, так называемый клеточный эффект, заключающийся в том, что частица жидкости не с первой попытки может сменить свое окружение, учтено качественно еще Френкелем [2]. В [3] предпринималось численное исследование такой характеристики, но по количеству частиц, сменивших своих соседей в течение определенного времени. Работа [4] посвящена похожей проблеме – исследованию времени распада олигомерных складчатых кристаллитов, моделируемых на кубической решетке методом Монте-Карло, но она не пересекается с данным исследованием по свойствам системы, моделирующей типичную низкомолекулярную жидкость.

В настоящей работе с помощью численного эксперимента получена более полная информация

о времени непрерывного контакта частиц в простой жидкости в отсутствие специфических взаимодействий между ними, т.е. установлены основные закономерности пребывания частиц конденсированной среды в первой координационной сфере (ПКС) друг друга.

МОЛЕКУЛЯРНОДИНАМИЧЕСКАЯ
МОДЕЛЬ

В рамках метода молекулярной динамики моделировалась система сферических бесструктурных частиц в трехмерном каноническом ансамбле из 2744 частиц (постоянны число частиц, объем и температура [5]), взаимодействие которых между собой задано потенциалом Леннарда-Джонса [5]

$$\varepsilon_p = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], \quad (1)$$

где ε_p – зависящая от расстояния между центрами частиц r потенциальная энергия двухчастичного взаимодействия, ε – глубина потенциальной ямы, когда расстояние r равно равновесному $r_{eq} = \sigma \times 2^{1/6}$, σ – эффективный ван-дер-ваальсов диаметр взаимодействующих частиц массой m . Стандартный начальный выбор параметров $m = \varepsilon = \sigma = 1$ определяет все характерные масштабы системы, включая временной

$$\tau_0 = \sigma(m/\varepsilon)^{1/2} = 1. \quad (2)$$

В обсуждении ниже все масштабы времени в единицах τ_0 , масштабы расстояний – в единицах σ , а размерность КСД – σ^2/τ_0 . Пересчет этих единиц в реальные не проводился, поскольку результаты обсуждаются в рамках принятых в настоящее время безразмерных зависимостей, отражающих обобщенные свойства молекулярных систем.

Все частицы первоначально находятся в узлах гексагональной кристаллической решетки в исследуемом объеме – параллелепипеде размером $14.00\sigma \times 12.12\sigma \times 12.43\sigma$ со стандартными периодическими граничными условиями [5], позволяющими избежать влияния поверхностных эффектов. Выбранные размеры дают коэффициент упаковки частиц в системе 0.68 – эта величина характерна для многих жидкостей [6] и является первым внешним параметром системы. Коэффициент вращательной и трансляционной самодиффузии частиц определялся путем численного интегрирования автокорреляционной функции скорости (АКФС) [7] вдоль достаточно протяженной фазовой траектории, генерируемой с помощью алгоритма Верле в скоростной форме [5]. Время корреляции трансляционного движения определялось интегралом безразмерной АКФС [7] на временном интервале ее полного затухания [8].

Вторым внешним параметром модели является безразмерная средняя кинетическая энергия одной частицы W_k , которая определяет безразмерную температуру системы [5] и в дальнейшем так и называется для удобства обсуждения. Состояние системы при неизменном коэффициенте упаковки полностью определяется величиной W_k относительно $\epsilon = 1$.

Времена пребывания частиц в первой координационной сфере своих соседей измерялись как отрезки модельного времени системы, в течение которого частица с данным номером находится в пределах этой сферы. Таким образом фиксировалось время жизни одного из множества микросостояний системы, соответствующих данному макросостоянию. Способ единственно возможный, потому что по определению все микросостояния одного макросостояния неразличимы [9], соответственно, не существует (или неизвестна в настоящее время) теоретическая связь между временем жизни микросостояния и каким-либо параметром реальной системы. Такая детализация поведения системы возможна только в методе молекулярной динамики и, естественно, возникают сомнения в возможности переноса обнаруживаемых свойств на реальные системы. Для устранения сомнений исследование начинается с проверки того, совпадают ли ее хорошо известные свойства реальных систем с таковыми для настоящей модели.

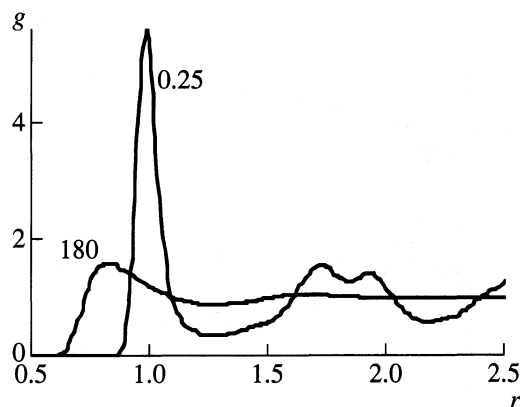


Рис. 1. Радиальная функция распределения сферических частиц единичного диаметра при двух кинетических энергиях (числа у кривых).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В основе вводимой характеристики лежит хорошо известная парная радиальная функция распределения (РФР, g) частиц. Для ее построения изучался состав первых трех координационных сфер частицы с усреднением по ансамблю и времени. Положение первого максимума РФР (R_m) отвечает наиболее вероятному межцентровому расстоянию контактирующих частиц во времени, оно сильно зависит от температуры и хорошо изучено в экспериментах на жидкостях и твердых телах [2, 10]. Полученная в настоящей работе РФР, нормированная на среднюю плотность системы, при низкой ($W_k = 0.25$) и высокой (180) температурах показана на рис. 1.

Кривая с высоким резким первым максимумом при $W_k = 0.25$ и двумя последующими четкими максимумами отвечает кристаллическому состоянию системы, следовательно использованный потенциал межчастичного взаимодействия воспроизводит способность реальных веществ кристаллизоваться, что служит первым тестом модели.

Типичная жидкость характеризуется размытым пологим первым максимумом, переходящим практически сразу в среднюю плотность. В РФР в скрытом виде присутствует информация о времени пребывания частицы в первой координационной сфере. Пространственный интеграл от первого пика РФР по ПКС дает координационное число, равное для сферических частиц двенадцати [2] – это значение получалось для модельной системы при всех температурах, независимо от формы РФР при величине радиуса сферы $\sim 1.4\sigma$.

Некоторую информацию о поведении частиц в ПКС дает температурная зависимость положения первого максимума РФР на рис. 2. Точки, полученные в численном эксперименте, окаймлены двумя кривыми, являющимися результатом решения уравнения $kW_k = \epsilon_p$ для двух значений пара-

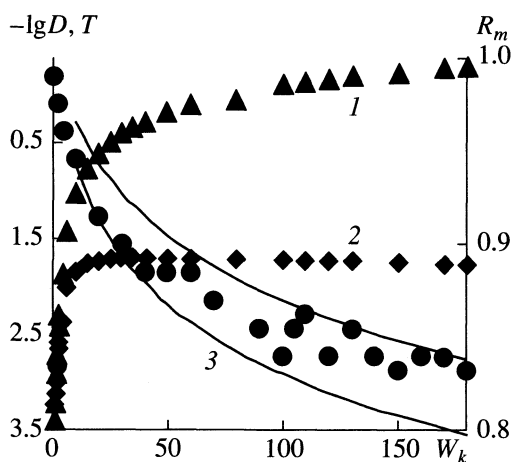


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента самодиффузии (1), времени корреляции трансляционного движения (2) и положения первого максимума РФР (3); кривые – расчет для $k = 0.12$ (верхняя) и 0.25 (нижняя кривая).

метра k . Это уравнение закона сохранения механической энергии при абсолютно упругом столкновении двух частиц со средней кинетической энергией W_k , скорости которых направлены друг к другу под разными углами в интервале от 0 до π .

Найденное из него R_m является расстоянием наименьшего сближения центров сталкивающихся частиц и определяет положение максимума первого пика РФР. Разброс R_m обусловлен как различными скоростями сталкивающихся частиц, так и различными направлениями, что учитывается множителем k в интервале от 0 до 4. Для центрального прямого удара на встречных скоростях $k = 4$, для случая, когда одна частица догоняет вторую с чуть большей скоростью, k стремится к нулю. Во всех промежуточных случаях наиболее вероятного непрямого удара значение k распределено в указанном интервале. Две кривые на рис. 2 описываются решением (3) и отвечают средневзвешенным по ансамблю значениям $k = 0.12$ (верхняя кривая) и 0.25 (нижняя кривая)

$$\frac{R_m}{\sigma} = \left[\frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{k W_k}{\varepsilon}} \right) \right]^{-1/6}. \quad (3)$$

Из (3) следует, что при стремящейся к нулю температуре эффективный диаметр частиц R_m , т.е. положение первого максимума РФР стремится к заданному леннард-джонсовским потенциалом диаметру частицы σ . При повышении температуры эффективный диаметр монотонно убывает (рис. 2) и одновременно растет величина его разброса – расстояние между окаймляющими кривыми растет. На рис. 1 этот факт проявляется в том, что пик высокотемпературной РФР сильно размыт по сравнению с пиком кристаллического состояния. Последнее полностью совпадает с по-

ведением РФР реальных систем [10] и в настоящей работе является вторым тестом модели.

Трансформация пика РФР является следствием увеличения трансляционной подвижности частиц, что видно по температурной зависимости КСД и времен корреляции трансляционной подвижности на рис. 2. В исследованном интервале температур КСД возрастает на четыре десятичных порядка, а время корреляции – на два. Возрастание обеих величин происходит симбатно в два этапа. Резко – при низких температурах, когда система плавится и КСД увеличивается на три порядка примерно до значений $W_k = 20$, и в дальнейшем очень медленно – на один порядок в интервале W_k от 20 до 180. Время корреляции в интервале от 20 до 30 проходит через очень слабый, но четкий максимум и затем монотонно слабо падает с увеличением температуры.

Фурье-преобразование безразмерной АКФС показывает, что трансляционная подвижность частиц изучаемой однокомпонентной системы характеризуется широким спектром частот, различающихся на два–три порядка в зависимости от температуры. Поскольку КСД непосредственно связан со скоростью теплового движения частиц [7], то этот спектр, очевидно, является следствием распределения Максвелла по скоростям.

В связи с этим в качестве третьего теста исследованной модельной системы было использовано распределение ее частиц по кинетическим энергиям. Оказалось, что во всем диапазоне исследованных температур это распределение полностью совпадает с теоретическим, соответствующим заданной температуре. Кривые не показаны, так как в приведенных координатах их форма полностью воспроизводится уравнением распределения Максвелла [9]. Показательно, что в системе, из какого бы начального состояния она не стартовала, спонтанно в течение весьма ограниченного времени устанавливается распределение Максвелла.

Вышеописанные свойства модельной системы показывают, что она хорошо воспроизводит реальные классические статистические закономерности. Поэтому нижеприведенное распределение частиц по временам жизни в ПКС, обнаруженное в данном численном эксперименте, можно приписать и реальным системам классических микро-частиц, пребывающим в жидкой фазе.

На первый взгляд, форма временной зависимости плотности вероятности пребывания частицы в первой координационной сфере ее соседа (f , рис. 3) похожа на распределение Максвелла: она характеризуется типичной кривой с максимумом, отвечающим наиболее вероятному времени пребывания частиц в ПКС. После прохождения максимума, нормированного на единицу и плотность вероятности, и соответствующее ему время изменяются на несколько десятичных порядков. По этой причине для демонстрации формы кри-

вой и положения ее максимума, находящегося вблизи нуля, кривая показана в линейных координатах на рис. 3а вблизи максимума. Для демонстрации разброса времен жизни и соответствующих им вероятностей на рис. 3б приведена логарифмическая анаморфоза этой кривой, простирающаяся по обеим осям координат на четыре–шесть десятичных порядков. “Хвост” кривой характеризуется большим разбросом данных вследствие ограниченности числа частиц в системе и времени наблюдения за ней. Для обнаружения длительных времен жизни при достаточном числе частиц нужно наблюдать за системой в течение существенно большего времени, что позволит получить гладкую кривую распределения.

Ситуация осложняется еще и тем, что в отличие от распределения Максвелла, “хвост” этих кривых при всех исследованных температурах спадает гораздо медленнее, чем экспонента. В качестве первого приближения для описания зависимости плотности вероятности времени пребывания в ПКС можно использовать уравнение

$$f(t) = a/(bt + (ct)^{-p}). \quad (4)$$

Все подгоночные коэффициенты a , b , c имеют размерность частоты, а показатель степени $p \approx 0.5$ играет роль только на коротком участке от нуля до максимума кривой. Основной смысл (4) в том, что для больших времен контакта плотность вероятности убывает гиперболически, а не экспоненциально, как распределение Максвелла, хотя по своему физическому смыслу оно является следствием максвелловского распределения.

Медленное убывание распределения явствует не только из вида кривой, но и из того факта, что среднее по этому распределению время жизни отличается от наиболее вероятного в десятки раз, в то время как для максвелловского распределения эти величины одного порядка. Кроме того, для высокотемпературной кривой (рис. 3б, $W_k = 180$) очевидно наличие максимального времени жизни, при котором происходит резкий спад распределения и которое не увеличивается, начиная с момента своего появления на накапливаемой кривой в продолжение любой последующей длительности численного эксперимента. Такое граничное время жизни должно существовать и при низких температурах, но для его обнаружения необходимы нереально большие времена наблюдения за системой. Численное значение коэффициентов (4) имеет смысл обсуждать после появления теоретического описания данного явления.

В теоретическом описании интересно также проследить связь наименее вероятного времени пребывания в ПКС с автокорреляционной функцией силы, действующей на частицу, поскольку последняя однозначно определяется относительными координатами частиц и, следовательно, должна

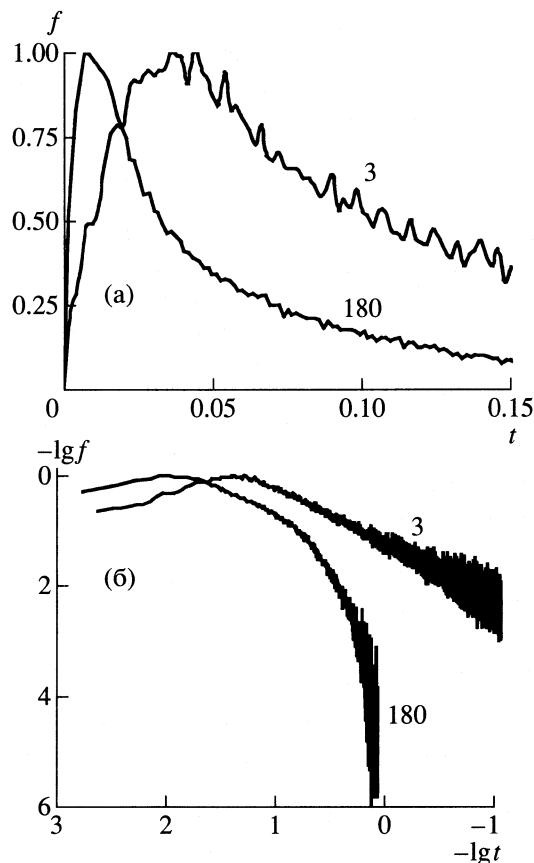


Рис. 3. Распределение времени пребывания частицы в ПКС при двух кинетических энергиях частиц (числа у кривых) в линейном (а) и логарифмическом (б) масштабах.

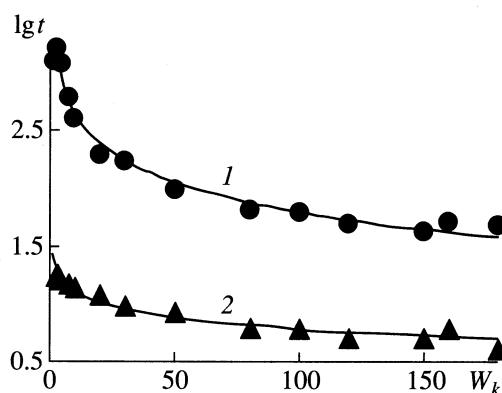


Рис. 4. Температурная зависимость среднего (1) и наиболее вероятного (2) времени пребывания частицы в ПКС.

изменяться с таким же характерным временем, что и время изменения положения частиц.

На рис. 4 показаны температурные зависимости наиболее вероятного и среднего времени пребывания частиц в ПКС своих соседей – кривые приведены в полулогарифмическом масштабе,

поскольку среднее время в 10–30 раз (в зависимости от температуры) превосходит наиболее вероятное. Однако каждая из кривых в исследованном температурном диапазоне отвечает не очень большому изменению величин.

Наиболее вероятное время уменьшается в пять раз, а среднее – в 25 при увеличении кинетической энергии частиц от 1 до 180. Попытка представить зависимости в аррениусовских координатах не дает удовлетворительного результата из-за процессов предкристаллизации, которые и на кривой КСД (рис. 2) проявляются в резком изменении температурной зависимости.

Таким образом, конденсированные жидкофазные системы, состоящие из частиц, подчиняющихся классической статистике, характеризуются распределением времени непрерывного контакта между собой. Форма плотности вероятности этого времени имеет вид кривой с максимумом, в первом приближении может быть описана в элементарных функциях и слабо меняется с температурой. Максимум кривой, т.е. наиболее вероятное время непрерывного контакта частиц, изменяется симбатно с изменением пространственной подвижности частиц, определяемой коэффициентом самодиффузии, и резко возрастает при приближении температуры к точке кристаллизации. Одновременно приблизительно по той же кривой растет среднее по ансамблю время жизни за счет появления очень больших времен жизни, которые вообще при высоких температурах не реализуются: на высокотемпературных кривых наблю-

дается резкий спад распределения при некотором характерном времени.

Обнаруженное распределение количественно описывает давно известный на качественном уровне “клеточный эффект” в жидкостях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рахимов Р.Р., Прокофьев А.И., Лебедев А.С. // Успехи химии. 1993. № 6. С. 547.
2. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. С. 142.
3. Медведев Н.Н. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 152.
4. Варюхин С.Е., Иржак В.И. // Докл. АН. 1999. Т. 366. № 6. С. 749.
5. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. Пер. с англ. / Под ред. С.А. Ахманова. М.: Наука, 1990. С. 55.
6. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. М.: Научный мир, 1999. С. 50.
7. Резибуа П., Де Ленер М. Классическая кинетическая теория жидкостей и газов / Пер. с англ. М.Ю. Новикова и А.Д. Хонькина. М.: Мир, 1980. С. 291.
8. Пестряев Е.М., Нуретдинов Р.М. // Структура и динамика молекулярных систем. Ч. 2. Йошкар-Ола: Марийский ГТУ, 1997. С. 71.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. С. 100.
10. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Наука, 1980. С. 14.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128

БЕЗБАРЬЕРНАЯ АКТИВАЦИЯ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА
КОМПЛЕКСОМ Ni-ФТАЛОЦИАНИНА С КЛАСТЕРОМ Ni₂© 2002 г. В. М. Мамаев*, К. В. Ермаков*,
М. Н. Градобоев*, С. Я. Ищенко**, Д. А. Леменовский*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

*Химический факультет

**Механико-математический факультет

Поступила в редакцию 05.06.2001 г.

На основе теоретического исследования методом функционала плотности показано, что кластеры Ni₂ могут координироваться на молекуле Ni-фталочинина со значительным выигрышем энергии. Согласно результатам исследования, Ni-фталочинин не в состоянии активировать Н–Н-связь молекулы водорода. После присоединения кластера Ni₂ к моноядерному фталочининовому комплексу возникает безбарьерная активация Н–Н-связи. Таким образом показана возможность создания новой каталитической системы.

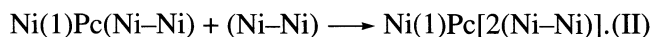
Реакции активации Н–Н-, С–Н- и С–С-связей с образованием продуктов из разделенных реагентов являются ключевыми для каталитических циклов селективного преобразования алканов [1–6]. Эффективность каталитического цикла обеспечивает незначительная величина потенциального барьера, а также стабильность продукта относительно разделенных реагентов.

Согласно экспериментальным данным, основными катализаторами являются моноядерные комплексы переходных металлов в растворах [7–9] и поверхности металлов [10, 11]. Проблема создания каталитических систем решается также в отсутствие растворов на основе изолированных фталочининовых моноядерных комплексов переходных металлов (МРс), которые находятся на поверхности твердого носителя и являются наиболее активными катализаторами реакций окисления молекулярным О₂ [12–15].

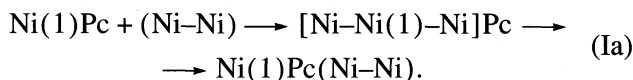
Реакции активации Н–Н- и С–Н-связей моноядерными комплексами переходных металлов происходят со значительными активационными барьерами, причем энергия продуктов может превышать энергию разделенных реагентов [3, 4, 16–18]. По сравнению с моноядерными комплексами переходных металлов, более эффективными являются кластеры переходных металлов [19, 20].

Процессы активации Н–Н-связей кластерами переходных металлов в газовой фазе во многих случаях являются безбарьерными [20–22], в отличие от активации моноядерными комплексами. Однако кластеры в газовой фазе, в отличие от металлокомплексов, нестабильны, они создаются перед началом активационного процесса воздействием мощного излучения на металлическую поверхность [20].

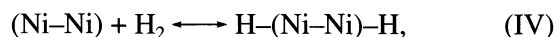
В данной работе на основе теоретического исследования показано, что кластеры Ni₂ могут быть стабилизированы путем присоединения к молекуле МРс = NiPc с образованием новых связей с периферийными атомами макроцикла:



Показано также, что Ni–Ni не образует связи металл–металл с атомом Ni(1) комплекса Ni(1)Pc:



Исследованы реакции активации Н–Н-связи молекулой NiPc, кластером Ni–Ni и комплексом Ni(1)Pc(Ni–Ni):



Показана безбарьерность реакций IV, V.

Расчеты выполнялись методом функционала плотности (DFT), который хорошо зарекомендовал себя при расчетах металлокомплексов и в частности, металлопорфиринов [23–26]. Мы использовали компьютерную программу [27], которая понижает время расчета больших (~100 атомов) молекулярных систем путем приближенного представления кулоновской и обменно-корреляционной составляющих энергии, используя разложение электронной плотности во вспомогательном базисе. Эффективность компьютерной программы позволяет нам использовать большие атомные базисные наборы сжатых гауссовых функций, которые предоставлены автором програм-

Таблица 1. Геометрические параметры (R , Å) продуктов реакций I, II

Расстояние	PR-I	PR-II
Ni ₂ –Ni ₃	2.45	2.40
Ni ₂ –C ₃	1.99	2.01
Ni ₂ –C ₃₀	2.01	1.93
Ni ₃ –N ₈	1.92	1.89
Ni ₄ –Ni ₅	0	2.44
Ni ₄ –C ₁₂	0	1.99
Ni ₄ –C ₂₂	0	2.01
Ni ₅ –N ₆	0	1.92

Примечание. Нумерация атомов на рис. 1, 2.

мы [27]. Использованы следующие базисные наборы: {311/1} для H, {611111/411/11} для C, N, {711111111111/511111111/5111} для Ni. Коэффициенты и экспоненты были оптимизированы ав-

тором программы. Был использован обменно-корреляционный функционал PBE [26].

Для I, II на основе полной оптимизации молекулярных систем мы исследовали геометрическое строение продуктов [PR(i), i = I, II], а также разность энергий PR и разделенных реагентов (SR): $\Delta E(i) = E[\text{PR}(i)] - E[\text{SR}(i)]$. Согласно геометрическому строению PR(I) = Ni(1)Pc(Ni–Ni), кластер Ni–Ni находится на значительном расстоянии от Ni(1), которое превышает 4.5 Å, и образует связи с периферийными атомами Ni(1)Pc (рис. 1а, PR(I) и табл. 1). Полученное значение $\Delta E(\text{I}) = -26.6$ ккал/моль свидетельствует о стабилизации кластера Ni–Ni.

Присоединение второго кластера к Ni(1)Pc(Ni–Ni) (реакция II) происходит с качественной точки зрения аналогично I (рис. 1б, PR(II) и табл. 1). При этом $\Delta E(\text{II}) = -25.5$ ккал/моль, что близко к $\Delta E(\text{I})$. Комплекс [Ni–Ni(1)–Ni]Pc был исследован вследствие предположения, что значительная стабилизация кластера Ni–Ni может происходить в результате образования связей металл–металл с атомом Ni(1) комплекса Ni(1)Pc (реакция Ia).

Согласно результатам оптимизации комплекса Ni(1)Pc методом DFT, атом Ni(1) имеет связи с четырьмя атомами N с одинаковыми расстояниями $R[\text{Ni}(1)–\text{N}] = 1.91$ Å. Для образования связей металл–металл у атома Ni(1) был ориентирован кластер Ni–Ni с длинами связей $R[\text{Ni}(1)–\text{Ni}] = 2.3$ Å (рис. 2), близкими к $R(\text{Ni}–\text{Ni})$ в кластере Ni–Ni (рис. 3). У полученного таким образом комплекса [Ni–Ni(1)–Ni]Pc (рис. 2) наиболее близкие расстояния $R(\text{Ni}–\text{N}) \approx 2.5$ Å, что значительно превышает $R[\text{Ni}(1)–\text{N}] = 1.91$ Å. После оптимизации геомет-

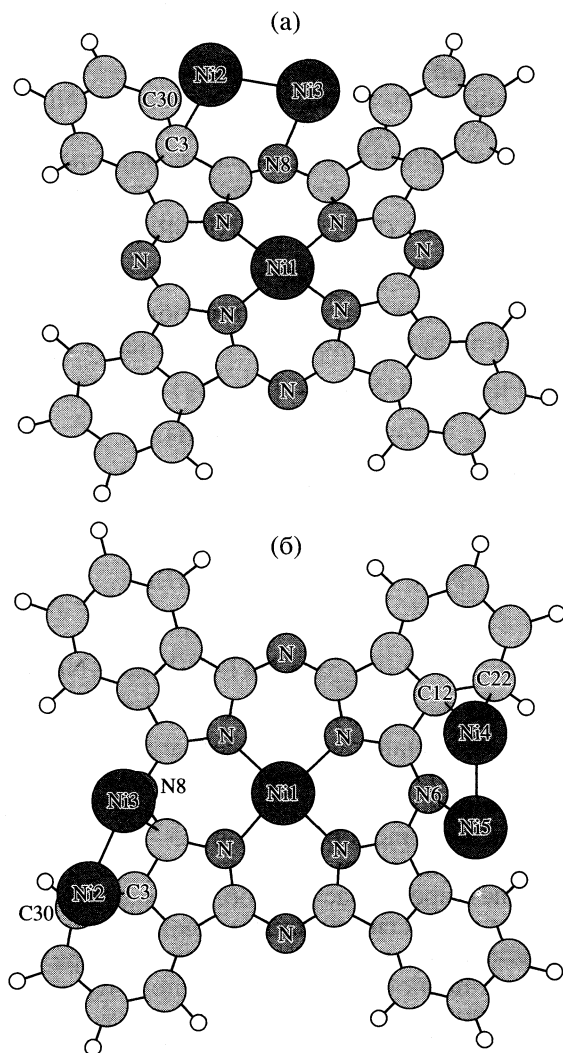


Рис. 1. Нумерация атомов в молекулах продуктов реакций I (а) и II (б).

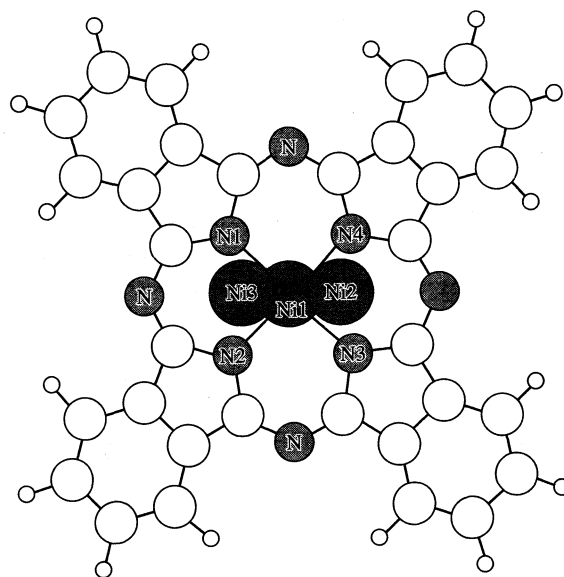


Рис. 2. Структура комплекса [Ni–Ni(1)–Ni]Pc, созданного для образования связей кластера Ni₂–Ni₃ с атомом Ni(1) моноядерного комплекса Ni(1)Pc.

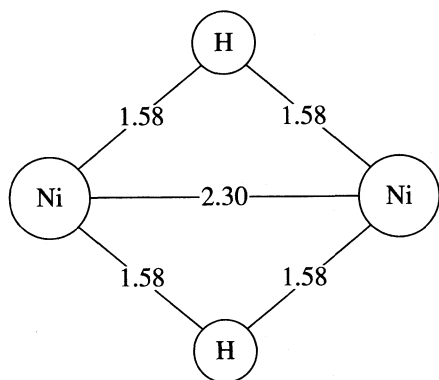


Рис. 3. Строение продукта реакции IV (длины связей в Å).

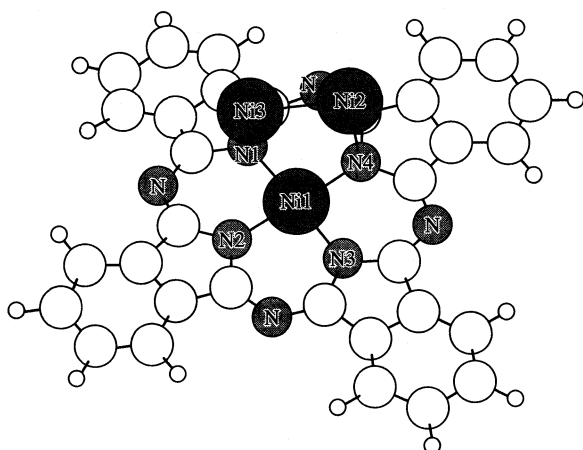


Рис. 4. Нумерация атомов в молекуле Ni(1)Pc(Ni-Ni) – продукта реакции Ia.

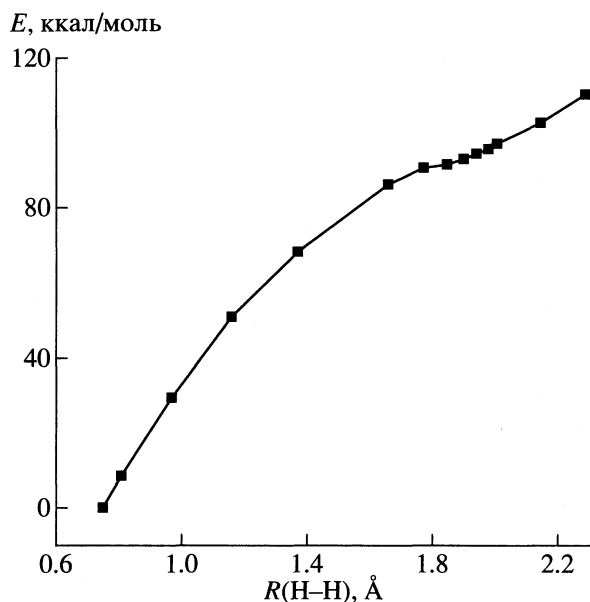


Рис. 5. Энергетический профиль, созданный по результатам оптимизации (H-Ni-H)Pc с различными фиксированными $R(\text{H-H})$; E – разность энергий $E[(\text{H-Ni-H})\text{Pc}] - E[\text{SR}(\text{Ia})]$.

рии комплекса $[\text{Ni-Ni(1)-Ni}]\text{Pc}$ его строение изменилось. Межъядерные расстояния Ni-Ni(1) увеличились от 2.3 до 2.5 и 2.7 Å. В то же время образовались связи Ni-N длиной 1.9 Å.

Таким образом, комплекс $[\text{Ni-Ni(1)-Ni}]\text{Pc}$ (рис. 2) преобразовался в комплекс PR(Ia) = Ni(1)Pc(Ni-Ni) (рис. 4). В комплексе PR(Ia) кластер Ni-Ni находится на более близком расстоянии к Ni(1), чем в комплексе PR(I). При этом разность энергий $\Delta E(\text{Ia})$ составила -14.6 ккал/моль, что на 12 ккал/моль выше, чем $\Delta E(\text{I})$. Увеличение стабилизации кластера Ni-Ni на Ni(1)Pc происходит при образовании связей Ni-N, Ni-C в наибольшем расстоянии Ni-Ni от Ni(1).

Для исследования реакции активации H-H-связи комплексом NiPc (III) была проведена оптимизация (H-Ni-H)Pc с различными фиксированными $R(\text{H-H})$. Согласно результатам исследования, представленным на рис. 5, NiPc не в состоянии активировать H-H-связь молекулы водорода. Оптимизация комплекса (H-Ni-H)Pc в отсутствие фиксирования $R(\text{H-H})$ приводит к разделенным реагентам $\text{NiPc} + \text{H}_2$.

Для исследования реакционного пути (RC) реакции активации H-H-связи молекулы водорода кластером Ni-Ni (IV) мы провели оптимизацию H-(Ni-Ni)-H с различными фиксированными $R(\text{H-H})$. На всем пути сохраняется ромбическая ориентация H-H и Ni-Ni, что аналогично результатам исследования безбарьерной реакции активации H-H-связи комплексом Pd-Pd [22]. Результаты исследования представлены на рис. 3, 6. Очевидно, что активация H-H-связи кластером Ni-Ni является безбарьерной, при этом $\Delta E(\text{III}) =$

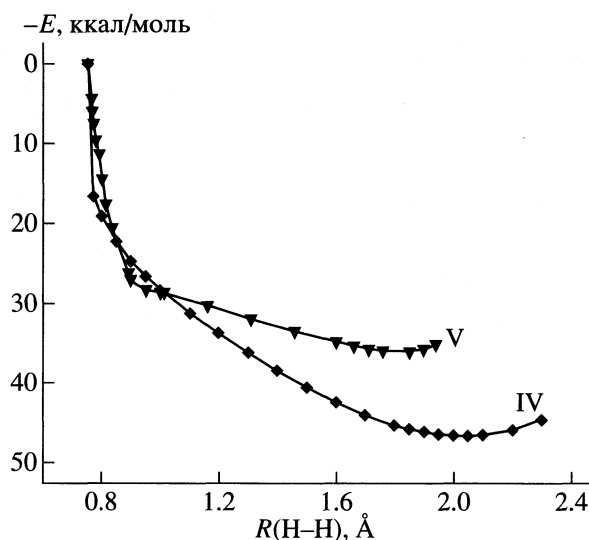


Рис. 6. Реакционные профили для реакций активации H-H-связи молекулы водорода кластером Ni-Ni (IV) и комплексом Ni(1)Pc(Ni-Ni) (V); $R(\text{H-H})$ – координата реакции.

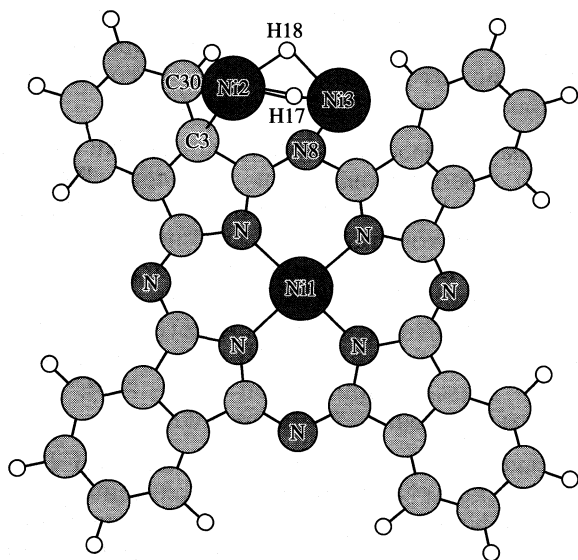


Рис. 7. Нумерация атомов в молекуле $\text{Ni(1)Pc}[\text{H}-(\text{Ni}-\text{Ni})-\text{H}]$ – продукта реакции V.

$= -46.44$ ккал/моль (по отношению к синглетному состоянию $\text{Ni}-\text{Ni}$).

Для исследования активации $\text{H}-\text{H}$ -связи молекулы водорода комплексом $\text{Ni(1)Pc}(\text{Ni}-\text{Ni})$ (V) мы провели оптимизацию структуры $\text{Ni(1)Pc}[\text{Ni}(\text{H}-\text{H})\text{Ni}]$ с различными фиксированными $R(\text{H}-\text{H})$. Согласно результатам (рис. 6, 7) существует активация молекулы H_2 комплексом $\text{Ni(1)Pc}(\text{Ni}-\text{Ni})$. При этом она является безбарьерной, как активация $\text{H}-\text{H}$ -связей кластерами в газовой фазе [20–22].

При активации молекулы H_2 комплексом $\text{Ni(1)Pc}(\text{Ni}-\text{Ni})$ (рис. 7) длины связей $R(\text{Ni}-\text{N})$, $R(\text{Ni}-\text{C})$ кластера $\text{Ni}-\text{Ni}$ с атомами NiPc незначительно увеличиваются на ~ 0.1 Å (табл. 1, 2); длины связей $R(\text{H}-\text{Ni})$ атомов водорода активированной молекулы H_2 с атомами кластера $\text{Ni}-\text{Ni}$ [$R(\text{H}-\text{Ni})$] на поверхности NiPc составляют ~ 1.6 Å. Они

Таблица 2. Геометрические параметры продукта реакции V (R , Å)

Расстояние	PR-V
Ni_2-Ni_3	2.35
Ni_2-C_3	2.11
$\text{Ni}_2-\text{C}_{30}$	2.08
Ni_3-N_8	2.03
$\text{Ni}_2-\text{H}_{17}$	1.62
$\text{Ni}_2-\text{H}_{18}$	1.57
$\text{Ni}_3-\text{H}_{17}$	1.64
$\text{Ni}_3-\text{H}_{18}$	1.61
$\text{H}_{17}-\text{H}_{18}$	1.81

Примечание. Нумерация атомов на рис. 7.

незначительно отличаются от соответствующих длин связей продукта реакции активации молекулы водорода изолированным кластером $\text{Ni}-\text{Ni}$ (рис. 4, табл. 2).

Энергия стабилизации $\Delta E(V) = -35.5$ ккал/моль, что доказывает большую стабильность продукта активации молекулы водорода комплексом $\text{Ni(1)Pc}(\text{Ni}-\text{Ni})$ по сравнению с активацией мономерными комплексами [3, 6, 17].

Согласно экспериментальным данным, существуют димерные комплексы никеля, в которых мостиковыми лигандами служат фосфиды [28], карбонилы [29], ацетонитрилы [30]. Рентгеноструктурные данные по этим комплексам показали, что $R(\text{Ni}-\text{Ni}) = 2.3-2.4$ Å. У наиболее известного биядерного комплекса Ni , у которого лигандами служат хелатные фосфины, $R(\text{Ni}-\text{Ni}) = 2.44$ Å. В случае активации $\text{H}-\text{H}$ -связи этим комплексом $R(\text{Ni}-\text{H}) = 1.60$ Å [31, 32]. Наши теоретические предсказания геометрических параметров кластера $\text{Ni}-\text{Ni}$ на поверхности NiPc , а также продуктов реакций активации $\text{H}-\text{H}$ -связи (табл. 1, 2, рис. 4) не противоречат представленным экспериментальным данным.

Таким образом, существует возможность создания эффективных каталитических систем на основе изолированных молекул Ni(1)Pc с кластерами переходных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Daley S.P., Utz A.L., Trautman T.R. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 13. P. 6001.
2. Burke M.L., Madix R.J. // Ibid. 1991. V. 113. № 5. P. 1475.
3. Koga N., Morokuma K. // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 5. P. 823.
4. Sakaki Sh., Biswas B., Sugimoto M. // Organometallics. 1998. V. 17. № 7. P. 1278.
5. Matsubaza T., Koga N., Ding Y. et al. // Ibid. 1997. V. 16. № 5. P. 1065.
6. Maseras F., Lledos A., Clot E., Eisenstein O. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 2. P. 601.
7. Duckett S.B., Eisenberg R., Goldman A.S. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993. № 15. P. 1185.
8. Zhang X.-X., Wayland B.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 17. P. 7897.
9. Schultz R.H., Bengali A.A., Tauber M.J. et al. // Ibid. 1994. V. 116. № 16. P. 7369.
10. Johnson A.D., Daley S.P., Utz A.L., Ceyer S.T. // Sci. 1992. V. 257. P. 223.
11. Ceyer S.T. // Ibid. 1990. V. 239. № 4965. P. 133.
12. Борисенкова С.А. // Нефтехимия. 1991. V. 31. № 3. P. 391.
13. Романовский Б.В. // Кинетика и катализ. 1999. V. 40. № 5. P. 742.
14. Борисенкова С.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1984. V. 75. № 5. P. 427.

15. *Borisenkova S.A., Girenko E.G., Giherassinov B.G.* // J. of Porphyrins and Phtalocyanines. 1999. V. 3. P. 210.
16. *Albert K., Gisdakis Ph., Rosch N.* // Organometallics. 1998. V. 17. № 8. P. 1608.
17. *Mamaev V.M., Gloriozov I.P., Simonyan V.V. et al.* // Mendelev Comm. 2000. P. 12.
18. *Mamaev V.M., Gloriozov I.P., Simonyan V.V. et al.* // Ibid. 2000. P. 155.
19. *Carroll J.J., Haug K.L., Weisshaar J.C. et al.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 38. P. 13955.
20. *Fayet P., Kaldor A., Cox D.M.* // J. Chem. Phys. 1990. V.92. № 1. P. 254.
21. *Mamaev V.M., Gloriozov I.P., Simonyan V.V. et al.* // Mendelev Comm. 1997. P. 246.
22. *Blomberg M.R.A., Siegbahn P.E.M., Svensson M.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 14. P. 5783.
23. *Мамаев В.М., Глориозов И.П., Леменовский Д.А., Зернова Е.В.* // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 1. С. 33.
24. *Matsuzava N., Ata M., Dixon D.A.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 19. P. 7698.
25. *Rovira C., Kunc K., Hutter J. et al.* // Ibid. 1997. V.101. № 47. P. 8914.
26. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Letters. 1996. V. 77. № 18. P.3865.
27. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Letters. 1997. V. 281. № 1–3. P. 151.
28. *Hayter G.R.* // Inorganic Chem. 1964. V.3. № 5. P. 711.
29. *Werner V.H.* // Angew. Chem. 1973. B. 85. № 6. S. 265.
30. *Kohler F.H.* // Chem. Ber. 1974. B. 107. № 2. S. 570.
31. *Jonas K.* // J. Organomet. Chem. 1974. V. 78. № 2. P. 273.
32. *Barnett B.L., Kruger C., Tsay Yi-H. et al.* // Chem. Ber. 1977. B. 110. № 12. S. 3900.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.6

СТАБИЛИЗИРУЮЩАЯ РОЛЬ АТОМОВ ФОСФОРА И СЕРЫ
В КОМПЛЕКСАХ АРЕНХРОМТРИКАРБОНИЛОВ С ТИОЭФИРАМИ
КИСЛОТ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

© 2002 г. В. В. Зверев, А. В. Зверев, О. Р. Шарапов, В. А. Милуков, О. Г. Синяшин

*Российская академия наук, Казанский научный центр,
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова*

Поступила в редакцию 13.06.2001 г.

Проведено квантово-химическое исследование взаимодействия тиоэфиров кислот трехвалентного фосфора с аренхромтрикарбонилами с использованием метода РМ-3d и метода функционала плотности (PBE/TZ2P). Показано, что комплексы аренхромтрикарбонилов, содержащие в качестве лигандов тиоэфиры кислот трехвалентного фосфора, стабильнее в случае координации металлом атома фосфора, чем атома серы. Установлено, что комплексообразование тиоэфиров кислот трехвалентного фосфора приводит к уменьшению энергии связи фосфор–сера.

Тиоэфиры кислот трехвалентного фосфора, представляющие амбидентную систему, образованную атомами элементов третьего периода, привлекают пристальное внимание исследователей в качестве перспективных лигандов в комплексах переходных металлов. Наличие двух реакционных центров – атома фосфора и атома серы, предопределяет возможность координации переходных металлов как по атому фосфора, так и по атому серы. Ранее [1] нами было показано, что тиоэфиры кислот трехвалентного фосфора взаимодействуют с полусэндвичевыми соединениями металлов VI-ой и VII-ой групп по-разному. В случае цимантрена имеет место образование серосодержащих парамагнитных комплексов марганца [1], а при взаимодействии тиоэфиров фосфористой кислоты с аренхромтрикарбонилами основными продуктами реакции являются соответствующие металлокомплексы со связью хром–фосфор [2].

В связи с этим представляло интерес исследовать методами квантовой химии взаимодействие тиоэфиров кислот трехвалентного фосфора с бензолхромтрикарбонилом с целью установления факторов, определяющих координацию тиоэфиров кислот трехвалентного фосфора атомом металла по атому фосфора или серы, обсудить относительную устойчивость образующихся комплексов, влияние комплексообразования на электронную и пространственную структуру лиганда, возможность гомолитического разрыва связи фосфор–сера с образованием серосодержащих парамагнитных комплексов. При этом ставилась задача определить геометрические параметры, колебательные частоты как предпочтительных, так и менее стабильных конформаций свободных молекул и их комплексов с бензолтрикарбонилом

хрома и сравнить их с экспериментальными данными.

Для теоретической интерпретации полученных экспериментальных результатов о предпочтительности координации хрома по фосфору [2] и предположения о роли $d_{\pi}(\text{Cr})-\sigma_{\text{P-S}}^*$ -взаимодействия в комплексах были проведены квантово-химические расчеты строения ряда свободных лигандов и их комплексов с бензолхромтрикарбонилами. Расчеты проведены двумя методами квантовой химии – полуэмпирическим методом РМ-3d с включением d -орбиталей на атоме хрома по программе С.К. Игнатова [3, 4] и методом функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным потенциалом Perdew–Burke–Ernzerhof [5] и расширенным трехэкспонентным базисом с двумя поляризационными функциями (PBE/TZ2P) по программе PRIRODA [6, 7].

Первоначально рассмотрим более подробно результаты, полученные полуэмпирическим методом РМ-3d, так как в рамках данного метода допустима наглядная интерпретация с помощью орбитальных моделей типа $d_{\pi}(\text{Cr})-\sigma^*$. В табл. 1 представлены результаты расчета некоторых свойств лигандов и их комплексов методом РМ-3d; в табл. 2 сопоставлены данные о строении лиганда PMe_2SMe и комплексов $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PMe}_2\text{SMe}$ и $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{SMePMe}_2$. Также приведены теплоты образования и энергия связи металл–лиганд $D(\text{Cr-L})$, которая определялась как разность теплот образования комплекса, фрагмента $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2$ и лиганда [8] по формуле

$$D(\text{Cr-L}) = \Delta H(\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2) + \\ + \Delta H(\text{L}) - \Delta H(\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}).$$

Таблица 1. Результаты расчета некоторых свойств лигандов и их комплексов методом PM-3d

Лиганд	$-\Delta H(L)$	σ^*	$-\Delta H$	$q(\text{Cr})$	σ^*	$D(\text{Cr-L})$
Свойства лиганда			Свойства комплекса			
PMe_3	29.64	1.116	65.34	-0.267	-0.008	29.20
Me_2S	10.95	0.458	43.65	-0.224	-0.029	28.20
ТГФ	51.33	3.286	57.28	-0.405	0.512	-0.55
P(OMe)_3	184.73	0.997	204.09	0.314	-0.831	12.85
PMe_2SMe	23.72	-1.128	80.04	-0.017	-0.905	48.15
PMe(SMe)_2	17.54	-1.183	84.78	0.059	-1.364	60.76
P(SMe)_3	13.29	-2.380	122.85	0.333	-1.036	103.06
MeSPMe_2	23.72	-1.128	74.60	0.045	-0.728	44.38

Обозначения: ΔH – теплоты образования (ккал/моль), σ^* – энергия нижней свободной орбитали (эВ), q – заряд на атоме, D – энергия связи металл–лиганд, ккал/моль.

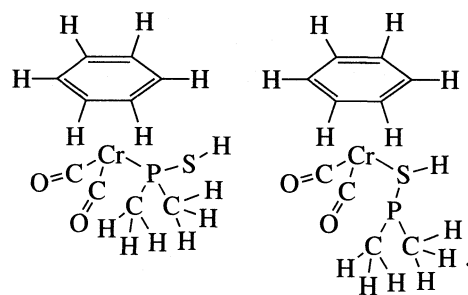
Таблица 2. Теплоты образования (ккал/моль) и индексы электронной структуры PMe_3SMe и комплексов $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr(CO)}_3$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr(CO)}_2\text{PMe}_2\text{SMe}$ и $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr(CO)}_2\text{SMePMe}_2$ с координацией по атомам фосфора и серы (метод PM-3d)

Комплекс	$-\Delta H$	$\Delta\Delta H$	$d(\text{Cr-X})$	$d(\text{P-S})$	$q(\text{P})$	$q(\text{S})$	$q(\text{Cr})$	$-\sigma_{\text{P-S}}^*$	$-e1$	$-e2$	$-e3$
PMe_3SMe	23.72			2.124	0.466	-0.216		1.128	$9.14n_s$	$9.17n_p$	10.52σ
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr(CO)}_3$	55.10		2.004				-0.474		$6.19d$	$6.36d$	$6.77d$
$\text{ArCr(CO)}_2\text{P}$	81.48	49.59	2.030	2.115	0.189	-0.474	-0.017	0.890	$6.859d$	$7.66n_s$	$8.720n_p$
$\text{ArCr(CO)}_2\text{S}$	74.60	42.71	1.998	2.115	-0.305	-0.096	0.045	0.728	$6.42d$	$8.25n_p$	$8.44n_s$

Вычисленные методом PM-3d энергии ВЗМО рассматриваемых тиоэфиров PMe_2SMe , MeP(SMe)_2 , P(SMe)_3 и комплекса $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr(CO)}_3$, взятые с обратным знаком (8.93, 8.62, 8.50, 6.19 эВ), оказались симбатны экспериментальным величинам потенциалов ионизации этих соединений (8.60, 8.50, 8.42, 7.39 эВ) [9, 10]. Отсюда следует, что данный метод адекватно описывает соотношение потенциалов ионизации рассматриваемых лигандов и комплекса, и поэтому его можно достаточно обоснованно использовать для описания донорно-акцепторных взаимодействий в комплексе. Однако полученные методом PM-3d погрешности при расчетах теплот образования отдельных соединений и соответственно энергии связей хром–лиганд могут быть весьма существенными. Последнее следует из сопоставления вычисленных теплот образования комплексов хрома с экспериментальными величинами [3, 8]. Непосредственно для комплекса $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr(CO)}_3$ погрешность оценки теплоты образования составляет 28.9 ккал/моль.

Вычисленные величины энергии связи металл–лиганд $D(\text{Cr-L})$ изменяются в широком интервале от 12.85 для P(OMe)_3 до 103.06 ккал/моль – для P(SMe)_3 . Наблюдается отчетливая тенденция к значительному увеличению энергии связи металл–лиганд $D(\text{Cr-L})$ при увеличении числа алкилтио групп в лиганде. Комплекс Me_2PSMe с координацией металла по фосфору на 5.44 ккал/моль ста-

бильнее комплекса с координацией металла по сере



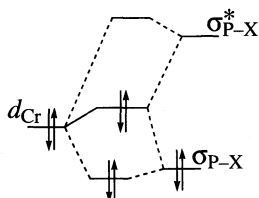
Результаты расчетов позволяют обсудить участие электростатических и орбитальных взаимодействий в энергии образования комплекса в рамках метода PM-3d. В комплексе $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr(CO)}_3$ и фрагменте $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr(CO)}_2$ заряд на атоме хрома отрицательный, орбиталь $d_{\pi}(\text{Cr})$ является верхней заполненной, ее потенциал ионизации мал (около 7 эВ). Комплексы бензолхромтрикарбониллов, содержащие в качестве лиганда тиоэфиры кислот трехвалентного фосфора, которые характеризуются более низкими значениями энергии нижней свободной орбитали $\sigma_{\text{P-S}}^*$, обнаруживают большие значения сдвига энергии $\sigma_{\text{P-S}}^*$, переноса заряда с атома металла на лиганд и энергии связи металл–лиганд $D(\text{Cr-L})$ (табл. 1).

Таблица 3. Результаты расчета методом DFT потенциалов ионизации (ПИ, эВ) и строения ряда комплексов $C_6H_6Cr(CO)_2L$ и биядерного комплекса $C_6H_6(CO)_2CrPMe_2SMeCr(CO)_2C_6H_6$

Лиганд (L)	$D(Cr-L)$	ПИ	$R(Cr-L)$	ν_{CO}
CO	58.80	7.39	1.845	1924, 1980
Cl	82.08	6.76	2.289	1906, 1969
SMe ₂	30.06	6.35	2.365	1874, 1916
SMe	58.92	6.37	2.277	
MeS*PMe ₂	26.00	6.33	2.368	1885, 1924
PMe ₃	46.30	6.44	2.305	1874, 1914
PMe ₂	46.87	6.27	2.298	
PCl ₃	40.41	7.60	2.184	1924, 1957
P*Me ₂ SMe(g)	42.35	6.68	2.288	1872, 1911
P*Me ₂ SMe(t)	41.96	6.60	2.281	1873, 1916
P*Me ₂ S*Me(g)	70.66	6.49	2.284 2.392	1867, 1881, 1908, 1921

Обозначения: $D(Cr-L)$ и $R(Cr-L)$ – энергия (ккал/моль) и длина связи металл–лиганд, ν_{CO} – частоты валентных колебаний карбонильных групп, cm^{-1} . Экспериментальные значения ν_{CO} составили 1922, 1992 (для $L = CO$) и 1885, 1945 (для $L = Ph_2PSEt$).

Донорно-акцепторное взаимодействие $d_{\pi}(Cr)-\sigma_{P-S}^*$ в рассматриваемом ряду комплексов доминирует. Благодаря проявлению $d_{\pi}(Cr)-\sigma_{P-S}^*$ -взаимодействия тиоэфиры кислот трехвалентного фосфора обладают высокой склонностью к комплексообразованию, с увеличением числа тиоэфирных групп энергия $D(Cr-L)$ значительно возрастает



Согласно расчетам, координация молекулы тиоэфира Me_2PSMe у атома металла по атому серы дает менее стабильные комплексы по сравнению с координацией по атому фосфора. Согласно нашим расчетам методом молекулярных орбиталей в приближении HF/6-31G** заряды на атомах фосфора и серы Me_2PSMe составляют 0.441 и –0.127 (в единицах абсолютного заряда электрона). Метод РМ-3 дает для этого соединения величины зарядов на фосфоре и сере 0.377 и –0.249, для $MeP(SMe)_2$ – 0.373 и –0.215 и для $P(SMe)_3$ – 0.298 и –0.215 соответственно. Таким образом, как полуэмпирический, так и неэмпирический методы молекулярных орбиталей приводят к отрицательному заряду на атоме серы. В комплексе

$C_6H_6Cr(CO)_3$ заряд на хrome составляет –0.474. Как видно из табл. 2, комплексообразование тиоэфиров кислот трехвалентного фосфора с бензолхромтрикарбонилем приводит к переносу электронной плотности с атома хрома на атом серы, что приводит к увеличению отрицательного заряда на атоме серы. Отсюда следует, что образование комплексов с координацией по атому серы и взаимодействие комплексов аренхромтрикарбонилей, содержащих в качестве лигандов тиоэфиры кислот трехвалентного фосфора, со второй молекулой аренхромтрикарбонила может затрудняться из-за кулоновского отталкивания отрицательных зарядов на атомах серы и хрома, т.е. кулоновское отталкивание может быть одним из факторов, который затрудняет образование комплексов и радикалов со связью сера–хром.

Результаты расчета комплексов бензолхромтрикарбонилей с соединениями трехвалентного фосфора полуэмпирическим методом РМ-3d свидетельствуют о том, что в рамках этого метода $d_{\pi}(Cr)-\sigma_{P-S}^*$ -взаимодействие описывается весьма эффективно. Вместе с тем следует отметить, что роль данного взаимодействия в рамках метода РМ-3d завышена. Полученные значительные изменения энергии связи $D(Cr-L)$ определяются использованной параметризацией d -орбиталей хрома, изменение параметров d -орбиталей может внести определенные поправки в величины энергии связи металл–лиганд. Недостатком метода РМ-3d является и тот факт, что d -орбитали рассматриваются только на атоме хрома и отсутствуют на атомах фосфора и серы.

Для того, чтобы получить более объективные данные об относительной стабильности комплексов с координацией молекул тиоэфиров у атома хрома по фосфору и сере и о энергиях связи хром–лиганд, нами были проведены соответствующие расчеты методом функционала плотности (РВЕ/TZ2P). Отметим, что использованная нами программа метода DFT ранее была успешно применена при исследовании реакций как фосфорорганических соединений [11], так и ареновых комплексов хрома [7]. Энергия связи металл–лиганд $D(Cr-L)$ определялась как разность полных энергий фрагмента $C_6H_6Cr(CO)_2$, лиганда и комплекса:

$$D(Cr-L) = E(C_6H_6Cr(CO)_2) + E(L) - E(C_6H_6Cr(CO)_2L).$$

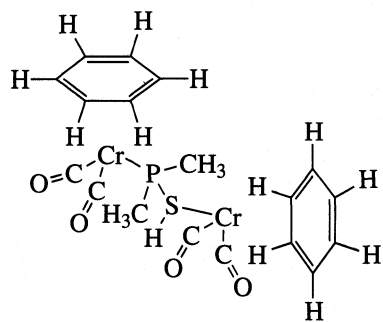
Вычисленные методом DFT величины энергии связи металл–лиганд $D(Cr-L)$ изменяются в менее широком интервале по сравнению с расчетами полуэмпирическим методом (табл. 3). Обращает на себя внимание чрезвычайная близость энергий связи металл–лиганд, полученных двумя методами, для PMe_2SMe как лиганда. Энергия связи

PMe_2SMe с металлом в комплексе при расчете по методу DFT составляет 42.35 ккал/моль и по методу PM-3 – 48.15 ккал/моль. Комплексы со связью хром–фосфор по сравнению с комплексами со связью хром–сера характеризуются большими энергиями связи металл–лиганд. Энергии связи металл–лиганд для бидентатного лиганда PMe_2SMe незначительно уменьшаются по сравнению с энергиями связи металл–лиганд при координации с монодентатными соединениями PMe_3 и SMe_2 . Соседство второго гетероатомма на 4 ккал/моль сокращает склонность к координации как по фосфору, так и сере. Комплекс PMe_2SMe с координацией металла по фосфору ($E = -2361.82257$ а.е.) еще в большей степени, нежели в рамках метода PM-3, а именно на 16.35 ккал/моль стабильнее комплекса с координацией металла по сере ($E = -2361.79651$ а.е.), что, несомненно, затрудняет его образование.

Согласно расчету и в соответствии с экспериментальными данными замена одной карбонильной группы на фосфор- и серосодержащие лиганды приводит к уменьшению частоты валентных колебаний двух оставшихся карбонильных групп, что совпадает с литературными данными [12]. Заметим, что вычисленные величины частот хорошо согласуются с экспериментальными. Частоты валентных колебаний карбонильных групп в комплексах с координацией хрома по фосфору (I) и сере (II) составляют 1872, 1911 (I) и 1885, 1924 (II) см^{-1} соответственно. Различие в 12 см^{-1} является достаточным для экспериментального обнаружения второго центра координации. Экспериментальная и вычисленная длины связи Cr–P близки.

В продолжение данных исследований представляло интерес выяснить возможность протекания реакции гомолитического разрыва связи фосфор–сера под действием комплексов переходных металлов. Ранее нами было показано [1], что взаимодействие тиоэфиров кислот трехвалентного фосфора с цимантреном приводит к образованию биядерных комплексов с мостиковой связью фосфор–сера, которые в условиях реакции распадаются с выделением серосодержащих парамагнитных комплексов. В то же время взаимодействие аренхромтрикарбониллов с тиоэфирами кислот трехвалентного фосфора протекает с образованием только комплексов с координацией по атому фосфора. Это побудило нас исследовать строение биядерного комплекса $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{CrPMe}_2\text{SMeCr}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_6$ с координацией металла по фосфору и сере и ком-

плексы радикального типа $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{CrL}$, где $\text{L} = \text{SMe}$ и PMe_2

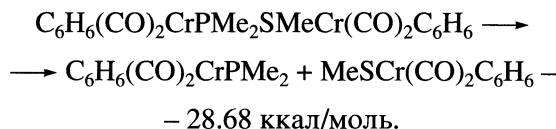


Энергии связей металл–лиганд для бидентатного лиганда PMe_2SMe незначительно отличаются от суммы энергий металл–лиганд при координации по фосфору или сере. Потенциал ионизации (ПИ) комплекса $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{CrPMe}_2\text{SMeCr}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_6$ превосходит ПИ $\text{CrPMe}_2\text{SMeCr}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_6$; ПИ комплекса $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{CrPMe}_2\text{SMeCr}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_6$ – промежуточный по величине.

Наиболее важным результатом теоретического исследования является оценка энергии разрыва связи фосфор–сера в комплексе. Ее двукратное уменьшение в комплексе почти полностью вызвано двукратным увеличением энергии связи $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}$ с радикалом SMe по сравнению с PMe_2SMe или SMe_2 . Согласно расчету методом функционала плотности энергия разрыва связи P–S в лиганде составляет 66.08 ккал/моль:



Энергия разрыва связи P–S в комплексе $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{CrPMe}_2\text{SMeCr}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_6$ сокращается более чем в два раза и составляет 28.68 ккал/моль:



Таким образом, нами впервые проведено исследование методами квантовой химии строения и реакционной способности комплексов аренхромтрикарбониллов, содержащих тиоэфиры кислот трехвалентного фосфора в качестве лигандов. Показано, что комплексы аренхромтрикарбониллов, содержащие в качестве лигандов тиоэфиры кислот трехвалентного фосфора, более стабильны в случае координации по атому фосфора, чем по атому серы. Методом функционала плотности установлено, что комплексообразование тиоэфиров кислот трехвалентного фосфора приводит к уменьшению энергии связи фосфор–сера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синяшин О.Г., Горшунов И.Ю., Милуков В.А. и др. // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. № 2. С. 252.

2. Милуков В.А., Зверев А.В., Подлеснов С.М. и др. // Там же. 2000. Т. 70. № 5. С. 252.
3. Ignatov S.K., Razuvaev A.G., Kokorev V.N., Alexandrov Yu.A. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 15. P. 6354.
4. Ignatov S.K., Razuvaev A.G., Kokorev V.N. // Chem. Phys. Reports. 1995. V. 14. № 8. P. 1276.
5. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Letter. 1996. V. 77. P. 3865.
6. Laikov D.N. // Ibid. 1997. V. 281. P. 151.
7. Лайков Д.Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2000.
8. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. // Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
9. Зверев В.В., Бажанова З.Г., Виллем Н.В., Виллем Я.Я. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. № 9. С. 1968.
10. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура органических и элементоорганических соединений. М.: Наука, 1989. 189 с.
11. Oprunenko Yu.F., Akhmedov N.G., Laikov D.N. et al. // J. of Organ. Chem. 1999. V. 583. P. 136.
12. Stromeier W., Muller F.J. // Chem. Berichte. 1967. Bd. 100. № 9. P. 2812.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.115:541.55:547.333

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ
ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ ИМИНОВ

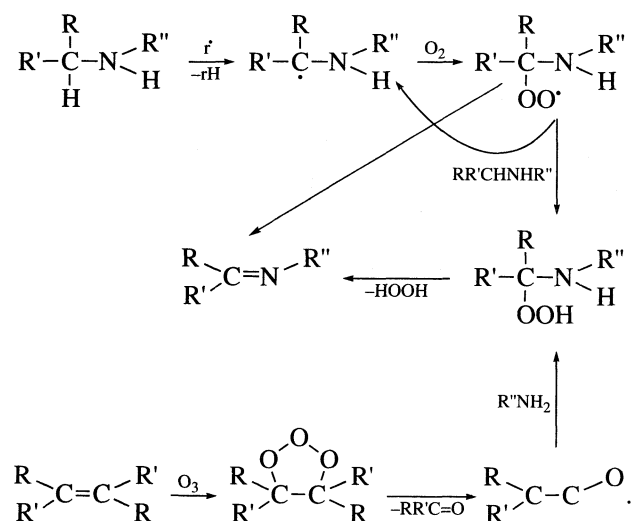
© 2002 г. С. Л. Хурсан

Башкирский государственный университет, Уфа

Поступила в редакцию 21.05.2001 г.

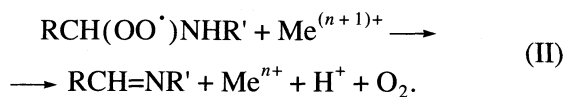
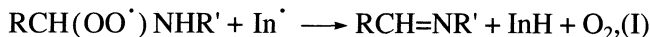
Проведены неэмпирические квантово-химические расчеты равновесной структуры и полной энергии ряда алифатических и ароматических иминов и аминов. С помощью метода изодесмических реакций с групповым балансом, а также процедуры G2MP2 рассчитаны энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$) этих соединений, вычислены энтальпии гидрирования ($\Delta_{\text{гидр}} H^\circ$) иминов. Установлено выполнение правила аддитивности $\Delta_f H^\circ$ в рамках метода Бенсона, определены групповые вклады для вычисления энтальпий образования азотсодержащих соединений различного строения. Найдено, что замещение атомов Н в молекуле $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ на радикалы Me, Et, Pr, *i*-Pr, Ph, $\text{CH}_2=\text{CH}$ закономерно изменяет $\Delta_{\text{гидр}} H^\circ$, вычислены поправки на замещение, позволяющие с высокой точностью рассчитывать энтальпии гидрирования иминов различного строения.

Имины (азометины, основания Шиффа) $\text{RR}'\text{C}=\text{NR}''$ обладают комплексом полезных качеств, обуславливающих как широкое их применение в синтетической органической химии [1], так и интерес к исследованию химических и физико-химических свойств этих соединений. Имины являются молекулярными продуктами процесса радикально-цепного окисления соответствующих первичных и вторичных аминов [2, 3], они образуются в условиях “аммозонолиза” – озонирования олефинов в присутствии первичных аминов [4]



Пероксильные радикалы, образующиеся при окислении аминов по α -углеродному атому, обладают восстановительными свойствами и могут реагировать с радикалами ингибитора окисления ($\text{In}^\cdot$) или с металлом переменной валентности по механизму

циклического обрыва цепей с образованием иминов [2]:



Анализ энергетики химических реакций с участием аминов и иминов осложнен недостатком информации об энтальпиях их образования ($\Delta_f H^\circ$). Явный дефицит сведений об $\Delta_f H^\circ$ усугубляется тем, что даже для самых простых соединений в литературе приводятся крайне противоречивые данные [5, 6]. По этой причине целесообразно использование современных квантово-химических подходов к определению энергетических характеристик исследуемых молекул.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Квантово-химические расчеты проводили с помощью программы GAMESS [7], версия 6.0. В работе использованы два независимых подхода к определению энтальпийных характеристик иминов и аминов. Для небольших соединений (не более четырех неводородных атомов) энтальпии образования рассчитывали методом G2MP2 [8]. Рассматриваемая процедура состоит из пяти последовательных расчетов. Первоначально на уровне теории HF/6-31G(d) рассчитывали оптимальную геометрию исследуемого соединения и силовые постоянные, используемые для определения энергии нулевых колебаний ZPE. Равновесную структуру уточняли с помощью MP2/6-31G(d)-расчета, затем проводили коррекцию полной энергии, обусловленную несовершенством

Таблица 1. Энтальпийные функции атомов Н, С, N и O

Атом	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$-H_{298}^\circ$, Хартри	Φ , Хартри
H	218.00	0.497639	0.580670
C	716.68	37.781527	38.054495
N	472.67	54.513950	54.693979
O	249.17	74.976317	75.071221

базисного набора, путем единичного расчета энергии на уровне MP2/6-311 + G(3df, 2p):

$$\Delta_{MP2} = E[MP2/6-311 + G(3df, 2p)] - E[MP2/6-31G(d)]. \quad (1)$$

Последний расчет QCISD(T)/6-311(d, p)//MP2/6-31G(d) необходим для определения G2MP2-энергии соединения, вычисляемой по формуле:

$$E_0 = E[QCISD(T)/6-311G(d, p)] + \Delta_{MP2} + HLC + ZPE, \quad (2)$$

где $HLC = -4.81 \times 10^{-3}n_\beta - 1.9 \times 10^{-4}n_\alpha$, Хартри – эмпирическая поправка учета электронной корреляции в более высоких порядках теории возмущений, $n_\alpha \geq n_\beta$ – число валентных электронов α и β .

С помощью процедуры G2MP2 удовлетворительно воспроизводятся энергии диссоциации и сродство к протону [8]: средняя абсолютная ошибка равна 5.5 кДж/моль. Эта особенность данного метода делает его весьма привлекательным для расчета энтальпий образования. Рассмотрим вывод выражения для расчета $\Delta_f H^\circ$. Пусть исследуемое соединение имеет брутто-формулу $C_xH_yN_z$. Стандартную G2MP2-энтальпию соединения H_{298}° рассчитывали как

$$H_{298}^\circ = E_0 + (H_{298}^\circ - H_0^\circ) + RT, \quad (3)$$

где $(H_{298}^\circ - H_0^\circ)$ – изменение энтальпии при нагревании от нуля до 298.15 К, которое находили с помощью известных уравнений статистической

термодинамики. Энтальпия атомизации соединения определяется выражениями (4) и (5):

$$\Delta_{at} H^\circ = xH_{298}^\circ(C) + yH_{298}^\circ(H) + zH_{298}^\circ(N) - H_{298}^\circ(C_xH_yN_z), \quad (4)$$

$$\Delta_{at} H^\circ = x\Delta_f H_{298}^\circ(C) + y\Delta_f H_{298}^\circ(H) + z\Delta_f H_{298}^\circ(N) - \Delta_f H_{298}^\circ(C_xH_yN_z). \quad (5)$$

Комбинируя эти уравнения, легко получить

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^\circ(C_xH_yN_z) &= x[\Delta_f H^\circ(C) - H_{298}^\circ(C)] + \\ &+ y[\Delta_f H^\circ(H) - H_{298}^\circ(H)] + z[\Delta_f H^\circ(N) - H_{298}^\circ(N)] + \\ &+ H_{298}^\circ(C_xH_yN_z) = z\Phi(C) + y\Phi(H) + \\ &+ z\Phi(N) + H_{298}^\circ(C_xH_yN_z). \end{aligned}$$

Здесь Φ – энтальпийные функции соответствующих атомов, рассчитанные из экспериментальных энтальпий образования и G2MP2-энтальпий и приведенные в табл. 1.

Расчет энтальпийных характеристик более сложных молекул с использованием процедуры G2MP2 невозможен ввиду больших затрат временных и компьютерных ресурсов. Поэтому использовали более экономичный подход – вычисление тепловых эффектов изодесмических реакций (ИДР) [9]. Все используемые реакции имеют групповой баланс, т.е. и реагенты, и продукты сохраняют неизменными не только количество и тип химических связей, но и ближайшее окружение всех атомов. В таких реакциях неучитываемая энергия электронной корреляции в исходных соединениях и продуктах примерно одинакова и взаимно сокращается при вычислении теплового эффекта ΔH° . С другой стороны, согласно аддитивно-групповому методу термохимических инкрементов Бенсона [10], изодесмические реакции с групповым балансом являются термонейтральными. Во многих случаях это действительно так. Если же ΔH° реакции отлична от нуля, то это свидетельствует о проявлении невалентных эффектов взаимодействия, не учитываемых в аддитивно-групповом методе. В случае дестабилизирующего взаимодействия в исходных веществах, а также стабилизирующего взаимодействия в продуктах реакции $\Delta H^\circ < 0$, и наоборот. Таким обра-

Таблица 2. Энтальпии образования [5] (кДж/моль) и RHF/6-31G(d)-энергии (Хартри) реперных соединений

Соединение	$-\Delta_f H^\circ$	$-E$	Соединение	$\Delta_f H^\circ$	$-E$
CH ₄	74.5	40.195172	NH ₃	-46.0	56.184356
C ₂ H ₆	84.1	79.228755	C ₂ H ₄	52.3	78.031718
C ₃ H ₈	104.6	118.263651	MeCH=CH ₂	20.1	117.071471
Me ₃ CH	134.3	157.298978	Me ₂ C=CH ₂	-16.7	156.110667
EtCH=CH ₂	0.4	156.106083	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	110.0	154.919654
PhEt	-29.3	308.774779	Ph-CH=CH ₂	147.7	307.585399

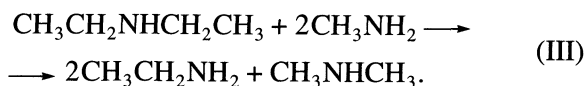
Таблица 3. Расчетные и литературные [5, 6] энтальпии образования (кДж/моль), G2MP2-энтальпии и RHF/6-31G(d)-энергии (Хартри) аминов

Амин	$-E$	$-H_{298}^{\circ}$	$\Delta_f H^{\circ}$		
			ИДР	G2MP2	[5, 6]
MeNH ₂	95.209829	95.660137	–	–21.8	–23.0
EtNH ₂	134.247732	134.885951	–43.9 ^a	–48.0	–47.3
MeNHMe	134.238850	134.874147	–9.3 ^a	–17.0	–18.4
CH ₂ =CHNH ₂	133.061958	133.683299	62.9 ^a	60.4	58.6
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	189.268533	190.149049	–15.3	–17.7	–18.0
PrNH ₂	173.282477	174.108951	–67.4	–66.8	–70.3
EtNHMe	173.276489	174.100167	–42.0	–43.8	–46.0
<i>i</i> -PrNH ₂	173.285150	174.114251	–63.6 ^a	–80.8	–83.7
CH ₂ =CHCH ₂ NH ₂	172.090252	172.898162	57.4	63.0	46.0
CH ₂ =CHNHMe	172.089823	172.896193	66.2	68.2	
BuNH ₂	212.317084	–	–87.1	–	–92.0
PrNHMe	212.311131	–	–61.8	–	–69.0 ^b
EtNHEt	212.314047	–	–65.4	–	–72.8
<i>i</i> -BuNH ₂	212.316669	–	–94.1	–	–98.7
<i>i</i> -PrNHMe	212.311397	–	–71.8	–	–78.6 ^b
PrNHEt	251.348694	–	–85.2	–	–96.6 ^b
<i>i</i> -PrNHEt	251.348929	–	–95.1	–	–106.2 ^b
BuNHEt	290.383313	–	–105.0	–	–117.2 ^b
PrNHPr	290.383341	–	–105.1	–	–115.9
<i>i</i> -BuNHEt	290.382477	–	–110.9	–	–119.9 ^b
<i>i</i> -PrNHPr	290.383608	–	–115.1	–	–126.7 ^b
PhCH ₂ NH ₂	324.758855	–	92.9	–	87.8
PhNHMe	324.757385	–	–	–	83.7

^a – Изодесмическая реакция без группового баланса, ^b – оценено аддитивным методом Бенсона с использованием *goш*-поправки 6.6 кДж/моль (см. текст).

зом, знак и величина теплового эффекта гомодесмической (т.е. ИДР с групповым балансом) реакции позволяет выявлять и интерпретировать природу невалентных взаимодействий в исследуемых соединениях.

Рассмотрим методику расчета $\Delta_f H^{\circ}$ на примере диэтиламина. Все расчеты проводили в рамках ограниченного метода Хартри–Фока RHF/6–31G(d) с использованием валентно-расщепленного базисного набора с включением поляризационных *d*-функций. Изодесмическая реакция с групповым балансом для этого соединения имеет вид:



Тепловой эффект реакции (III) равен

$$\Delta H^{\circ}(\text{III}) = 2E(\text{EtNH}_2) + E(\text{MeNHMe}) - E(\text{EtNHEt}) - 2E(\text{MeNH}_2), \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}(\text{III}) = 2\Delta_f H^{\circ}(\text{EtNH}_2) + \Delta_f H^{\circ}(\text{MeNHMe}) - \\ - \Delta_f H^{\circ}(\text{EtNHEt}) - 2\Delta_f H^{\circ}(\text{MeNH}_2), \end{aligned} \quad (8)$$

где E – соответствующие полные энергии соединений. Отметим, что в рамках данного подхода разность энергий нулевых колебаний ΔZPE и тепловых поправок к энтальпии $\Delta(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})$ обычно мала [11], и ею можно пренебречь без потери точности расчета.

Используя рассчитанную по (7) величину $\Delta H^{\circ}(\text{III})$ и известные значения $\Delta_f H^{\circ}$ метил-, этил- и диметиламина, получаем энтальпию образования исследуемого соединения:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^{\circ}(\text{EtNHEt}) = 2\Delta_f H^{\circ}(\text{EtNH}_2) + \\ + \Delta_f H^{\circ}(\text{MeNHMe}) - 2\Delta_f H^{\circ}(\text{MeNH}_2) - \Delta H^{\circ}(\text{III}). \end{aligned} \quad (9)$$

При конструировании изодесмических и гомодесмических реакций используются, как правило, соединения с двумя–четырьмя тяжелыми (неводородными) атомами, энтальпии образования которых известны достаточно надежно. Эти соединения и их энергетические характеристики приведены в табл. 2. Для расчета $\Delta_f H^{\circ}$ аминов использовали энтальпии образования простейших аналогов (CH₂=NH, MeCH=NH, CH₂=NMe и т.д.), получен-

Таблица 4. Энтальпии образования и гидрирования (кДж/моль), G2MP2-энтальпии и RHF/6-31G(d)-энергии (Хартри) иминов

Имин	$-E$	$-H_{298}^{\circ}$	$\Delta_f H^{\circ}$			$-\Delta_{\text{гидр}} H^{\circ}$		
			ИДР	G2MP2	лит. данные	ИДР	G2MP2	Аддитивная схема
$\text{CH}_2=\text{NH}$	94.028462	94.457261	—	87.2	69 ± 8 [12] 105 ± 12 [15] 110 ± 13 [16]	—	109.1	—
$\text{MeCH}=\text{NH}$	133.073839	133.689636	46.6 ^a	43.8	8 ± 16 [17] 24 ± 8 [12]	—	91.8	92.3
$\text{CH}_2=\text{NMe}$	133.061490	133.675895	90.4 ^a	79.9	44 ± 8 [12] 71.1 [18]	—	96.9	97.3
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{NH}$	188.094453	188.951200	76.3	78.2		92.3	95.9	—
$\text{EtCH}=\text{NH}$	172.108909	172.912553	22.8	25.2		91.0	92.0	92.3
$\text{MeCH}=\text{NMe}$	172.105835	172.907884	39.2	37.5		81.7	81.2	80.5
$\text{CH}_2=\text{NEt}$	172.099237	172.901495	56.0	54.2		96.6	98.0	97.3
$\text{Me}_2\text{C}=\text{NH}$	172.115987	172.920990	14.5 ^a	3.1		—	83.8	84.7
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH}$	170.920524	171.705556	137.6	145.1	113.0 [5]	80.9	82.1	—
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}=\text{CH}_2$	170.911101	171.695295	168.1	172.0		100.5	103.9	—
$\text{PrCH}=\text{NH}$	211.143472	—	3.2	—		91.1	—	92.3
$\text{EtCH}=\text{NMe}$	211.140781	—	18.6	—		80.9	—	80.5
$\text{CH}_2=\text{NPr}$	211.134039	—	35.8	—		96.2	—	97.3
$\text{MeCH}=\text{NEt}$	211.143545	—	15.4	—	16.7 ± 0.8 [5]	80.8	—	80.5
$i\text{PrCH}=\text{NH}$	211.143587	—	−5.2	—		89.7	—	89.8 ^b
$\text{Me}_2\text{C}=\text{NMe}$	211.140910	—	17.1	—		85.7	—	84.9
$\text{CH}_2=\text{N}-i\text{Pr}$	211.136969	—	18.8	—		89.2	—	90.7
$\text{EtCH}=\text{NEt}$	250.178505	—	−5.3	—	0.0 [18]	80.5	—	80.5
$\text{Me}_2\text{C}=\text{NEt}$	250.178671	—	−6.8	—	-37.7 ± 8.4 [5]	85.1	—	84.9
$\text{PrCH}=\text{NEt}$	289.213067	—	−24.9	—	−20.9 [5]	80.6	—	80.5
$\text{EtCH}=\text{NPr}$	289.213304	—	−25.5	—	−20.9 [5]	80.1	—	80.5
					−33.9 [18]			
$i\text{PrCH}=\text{NEt}$	289.213181	—	−33.2	—	−33.5 [5]	78.1	—	78.0 ^b
					−31.4 [18]			
$\text{Me}_2\text{C}=\text{NPr}$	289.213544	—	−27.3	—	-58.6 ± 8.4 [5]	84.6	—	84.9
$\text{EtCH}=\text{N}-i\text{Pr}$	289.216177	—	−42.3	—	−41.8 [18]	73.2	—	73.9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NH}$	323.589687	—	168.4 ^b	—		80.6	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CH}_2$	323.575247	—	196.5 ^b	—		112.8	—	—

^a – Изодесмическая реакция без группового баланса, ^b – оценено с помощью экспериментальной энтальпии образования амина и расчетной энтальпии гидрирования имина, ^b – с учетом *goи*-поправки (2.5 кДж/моль) на 1,4-взаимодействие атомов C и N в *изо*-бутиламинах.

ные с помощью G2MP2-расчетов, так как известные литературные данные для этих соединений весьма противоречивы. В целом можно сделать вывод, что метод гомодесмических реакций позволяет вычислять энтальпийные характеристики молекул с высокой точностью. Действительно, энтальпии образования низкомолекулярных аминов и иминов, рассчитанные обоими методами, прекрасно согласуются друг с другом и с известными надежными экспериментальными данными (табл. 3, 4). Отсутствие группового баланса ухудшает результаты расчета энтальпийных характеристик.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 3 приведены энтальпии образования аминов, рассчитанные методами, описанными выше, а также экспериментальные значения $\Delta_f H^{\circ}$. Согласно этим данным, наблюдается хорошее соответствие результатов G2MP2-расчетов и литературных значений энтальпий образования для всех соединений, кроме аллиламина. Максимальная ошибка расчета составляет всего 3.5 кДж/моль для *n*-пропиламина. Учитывая высокую надежность процедуры G2MP2, а также воспроизводимость $\Delta_f H^{\circ}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2)$ методом ИДР, мож-

но сделать вывод об ошибочности экспериментального значения $\Delta_f H^\circ$ для аллиламина.

Метод изодесмических реакций с групповым балансом также обеспечивает удовлетворительную точность расчета (табл. 3), хотя в этом случае наблюдается систематическое завышение вычисленного значения $\Delta_f H^\circ$. Рассчитанные и экспериментальные энтальпии образования аминов с высоким коэффициентом корреляции ($r = 0.999$) линейно связаны:

$$\Delta_f H^\circ = (1.037 \pm 0.012)\Delta_f H^\circ(\text{ИДР}) - (4.70 \pm 0.98), \quad (10)$$

что позволяет использовать (10) для коррекции расчетного значения $\Delta_f H^\circ$ амина. Определение энтальпий образования по (10) для изученного набора аминов характеризуется средней абсолютной ошибкой 2.3 кДж/моль и максимальным положительным (отрицательным) отклонением 4.3 (3.6) кДж/моль.

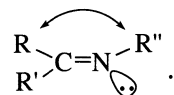
Определение $\Delta_f H^\circ$ методом ИДР при отсутствии группового баланса может существенно ухудшать качество результатов, получаемых из квантово-химических расчетов (см. табл. 3 для диметиламина и *изо*-пропиламина). Этот факт подчеркивает важность наличия группового баланса для корректного учета энергии электронной корреляции в рамках метода ИДР.

Рассчитанные методами G2MP2 и ИДР энтальпии образования иминов приведены в табл. 4 вместе с известными литературными данными. Последние настолько противоречивы, что теряется смысл сопоставления расчета и эксперимента. Невоспроизводимость $\Delta_f H^\circ$ по данным разных авторов, по-видимому, отражает крайне низкую стабильность низкомолекулярных иминов. Так, простейший имин $\text{CH}_2=\text{NH}$ вступает в быструю реакцию конденсации уже при температурах порядка -80°C и выше [12]. Ввиду отсутствия надежных экспериментальных результатов полученные в данной работе энтальпии образования являются отправной точкой для систематического исследования термодинамики иминов.

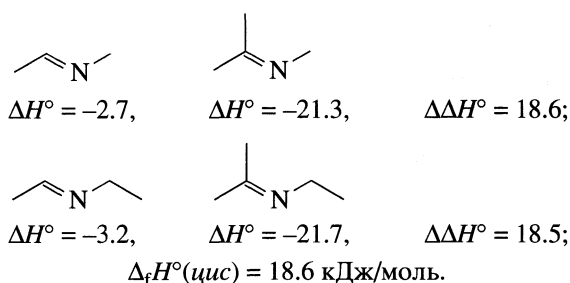
Результаты квантово-химических расчетов, приведенные в табл. 4, позволяют провести анализ зависимости энтальпии образования от строения имина в рамках метода аддитивности Бенсона [10]. Корректное использование метода Бенсона требует учета поправок на невалентные взаимодействия в молекуле исследуемого соединения, которые отражают эффекты дестабилизации за счет взаимодействия химически не связанных атомов или групп атомов.

Невалентные взаимодействия в методе ИДР с групповым балансом проявляются в виде отличного от нуля теплового эффекта гомодесмической реакции (ΔH°). Для большинства изученных в работе иминов энтальпии ИДР малы, что свиде-

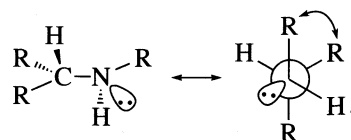
тельствует об отсутствии или взаимной компенсации невалентных взаимодействий в исходных соединениях и продуктах реакции. Исключения составляют N-замещенные кетимины, поскольку в этих соединениях проявляется дестабилизирующее молекулу *цис*-взаимодействие заместителей у двойной связи $\text{C}=\text{N}$:



Величину *цис*-поправки рассчитывали по разности энтальпий гомодесмических реакций N-замещенных кетиминов и соответствующих *транс*-альдииминов (в кДж/моль)



Следует отметить, что продукты гидрирования N-замещенных кетиминов – алкил(*втор*-алкил)амины также дестабилизированы за счет *гош*-взаимодействия:



Величину *гош*-поправки вычисляли из следующих данных (в кДж/моль):

Соединения	$-\Delta H^\circ$	$\Delta_f H^\circ(\text{гош})$
	0.7	7.3
	7.3	6.6
	1.6	8.3
	2.3	8.8
	6.5	

Эту величину *гош*-поправки использовали при расчете энтальпий образования разветвленных аминов методом Бенсона (табл. 3).

С учетом *цис*-поправок расчетные значения $\Delta_f H^\circ$ иминов представляют собой превосходно согласованный массив данных, с использованием которого были рассчитаны энтальпийные вклады термодинамических групп, специфических для

Таблица 5. Энтальпийные вклады термохимических групп для расчета $\Delta_f H^\circ$ иминов методом аддитивности

Термохимическая группа	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль
$C-(X)(H)_3^a$	-42.2 [10]
$C-(C)_2(H)_2$	-20.6 [10]
$C-(C)_3(H)$	-8.0 [10]
$C-(C)(C_d)(H)_2^b$	-19.9 [10]
$C-(C)_2(C_d)(H)^b$	-6.2 [10]
$C-(C)(N_I)(H)_2^b$	-23.9
$C-(C)_2(N_I)(H)^b$	-18.8
$CN-(C)(H);(H)$	86.2
$CN-(C)_2;(H)$	87.4
$CN-(H)_2;(C)$	121.7
$CN-(C)(H);(C)$	123.1
$CN-(C)_2;(C)$	125.1
цис-поправка	18.6

^a – X = C, C_d или N_I, ^b – C_d и N_I – атомы углерода и азота двойной C=N-связи.

Таблица 6. Поправки к энтальпии гидрирования H₂C=NH (-109.1 кДж/моль) на замещение атомов водорода различными группами

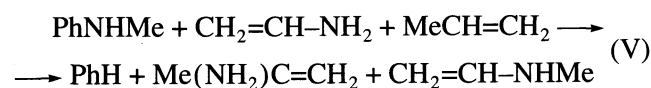
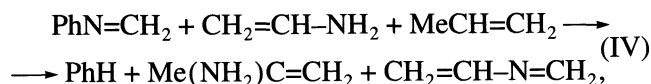
Поправка	Значение	Поправка	Значение
$\Delta_C(Alk)$	16.8 ± 0.3	$\Delta_N(Alk)$	11.8 ± 0.4
$\Delta_C(Ph)$	28.5	$\Delta_N(Ph)$	-3.7
$\Delta_C(H_2C=CH)$	27.0	$\Delta_N(H_2C=CH)$	5.2
$\Delta_C(Me_2)$	24.4 ± 0.5		

Обозначение: Alk ≡ Me, Et, Pr, i-Pr.

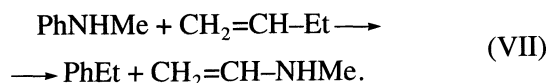
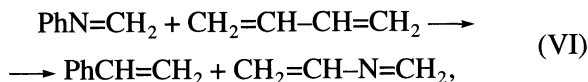
иминов. При анализе было принято стандартное допущение Бенсона, что энтальпийный вклад метильной группы не зависит от того, к какому атому или группе присоединен радикал CH₃. Кроме того, для корректного описания $\Delta_f H^\circ$ группу >C=N- необходимо рассматривать как единый центральный "атом" термохимической группы, связанный с тремя "лигандами" – двумя заместителями при атоме углерода и одним заместителем у атома азота. В рамках обычного подхода в методе Бенсона структурный элемент молекулы имина >C=N- разлагается на две термохимические группы, в частности, для простейшего имина – на C_d-(H)₂ и N_I-(H). Такой подход должен означать, что энтальпия образования CH₂=NH равна половине суммы $\Delta_f H^\circ$ CH₂=CH₂ и HN=NH (52.3 и 213.0 кДж/моль соответственно [5]), т.е. 132.7 кДж/моль, что явно не соответствует как G2MP2-энтальпии образования, так и литературным данным. Возможно, термохимическая некорректность разложения имино-

вого фрагмента на две группы объясняет неудовлетворительные результаты оценки $\Delta_f H^\circ$ иминов методом аддитивности Бенсона. Если атомы C и N двойной связи являются лигандами, то использовано их традиционное для метода Бенсона обозначение (C_d и N_I соответственно). Вычисленные энтальпийные вклады приведены в табл. 5. Интересно отметить, что замещение атомов водорода, присоединенных к углероду иминной группы, на атом C практически не сказывается на величине термохимического инкремента. Эта тенденция коренным образом отличается от изменения $\Delta_f H^\circ$ соответствующих групп в молекулах олефинов: энтальпии образования групп C_d-(H)₂, C_d-(C)(H) и C_d-(C)₂ равны 26.2, 35.9 и 43.3 кДж/моль соответственно [10].

Другой термохимической характеристикой имина является его энтальпия гидрирования $\Delta_{гидр} H^\circ$, т.е. тепловой эффект реакции $RR'C=NR'' + H_2 \rightarrow RR'CH-NHR''$. Она заслуживает внимания, по крайней мере, по двум причинам. Во-первых, в отличие от энтальпии образования величина $\Delta_{гидр} H^\circ$ позволяет явно проследить влияние структуры имина на энергетический запас молекулы. Действительно, при вычислении $\Delta_{гидр} H^\circ$ рост $\Delta_f H^\circ$ с увеличением размера имина компенсирован соответствующим изменением энтальпии образования амина. Во-вторых, квантово-химический расчет $\Delta_{гидр} H^\circ$ удобен тем, что возможно определение энтальпии гидрирования сопряженной пары имин/амин даже в том случае, когда расчет $\Delta_f H^\circ$ этих соединений в рамках метода ИДР или невозможен, или затруднителен ввиду отсутствия надежных реперных энтальпий образования участников изодесмической реакции. Например, для анила и сопряженного с ним N-метил-анилина можно составить следующие гомодесмические реакции:



или



Однако расчет $\Delta_f H^\circ$ с помощью (IV–VII) невозможен ввиду отсутствия надежных значений энтальпий образования 2-аминопропена, N-винилимина и винилметиламина. Величину $\Delta_{гидр} H^\circ$

(кДж/моль) можно найти, комбинируя (IV) и (V) или (VI) и (VII). В первом случае,

$$\Delta_{\text{гидр}}H^\circ(\text{PhN}=\text{CH}_2) = \Delta_{\text{гидр}}H^\circ(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}=\text{CH}_2) + \\ + \Delta H^\circ(\text{IV}) - \Delta H^\circ(\text{V}) = -112.4,$$

что прекрасно согласуется с результатами расчета по уравнению

$$\Delta_{\text{гидр}}H^\circ(\text{PhN}=\text{CH}_2) = \Delta_{\text{гидр}}H^\circ(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}=\text{CH}_2) + \\ + \Delta_{\text{гидр}}H^\circ(\text{PhCH}=\text{CH}_2) - \Delta_{\text{гидр}}H^\circ(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2) + \\ + \Delta H^\circ(\text{VI}) - \Delta H^\circ(\text{VII}) = -112.8.$$

В общем случае, энтальпия гидрирования ими-на может быть рассчитана с помощью известных (экспериментальных или G2MP2) $\Delta_{\text{гидр}}H^\circ$ простейших иминов: $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$, $\text{MeCH}=\text{NH}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{NMe}$, $\text{Me}_2\text{C}=\text{NH}$ и т.д., а также разности энтальпий гомодесмических реакций для ими-на и амина. Результаты расчета $\Delta_{\text{гидр}}H^\circ$ приведены в табл. 4.

Анализируя закономерности изменения $\Delta_{\text{гидр}}H^\circ$ для иминов различного строения, нетрудно заметить, что замещение водородных атомов по обе стороны двойной связи ими-на $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ на алкильные ($\text{Alk} \equiv \text{Me}$, Et , Pr , $i\text{-Pr}$), винильные и фенильные радикалы аддитивно изменяет энтальпию гидрирования. Для N-замещенных кетиминов и продуктов их гидрирования необходимо также учитывать *цис*- и *гош*-поправки на невалентные взаимодействия. Величины вкладов различных групп в $\Delta_{\text{гидр}}H^\circ$ приведены в табл. 6. Подстрочный символ соответствует атому C=N-связи, по которому производится замещение атома водорода на радикал, указанный в скобках. Правило аддитивности $\Delta_{\text{гидр}}H^\circ$ выполняется с высокой степенью точности: среднее абсолютное отклонение составляет 0.6 кДж/моль при максимальном положительном (отрицательном) отклонении 1.5 (0.9) кДж/моль. Например,

$$\Delta_{\text{гидр}}H^\circ(\text{Me}_2\text{C}=\text{NEt}) = \Delta_{\text{гидр}}H^\circ(\text{H}_2\text{C}=\text{NH}) + \Delta_{\text{C}}(\text{Me}_2) + \\ + \Delta_{\text{N}}(\text{Alk}) - \Delta_{\text{f}}H^\circ(\text{цис}) + \Delta_{\text{f}}H^\circ(\text{гош}) = -84.9,$$

при найденном методом ИДР значении $\Delta_{\text{гидр}}H^\circ$, равном -85.1 кДж/моль.

Аддитивный способ расчета $\Delta_{\text{гидр}}H^\circ$ (кДж/моль) с удовлетворительной точностью согласуется с многочисленными экспериментальными данными:

$$\Delta_{\text{гидр}}H^\circ(i\text{-PrCH}=\text{NBu}) = \Delta_{\text{гидр}}H^\circ(\text{H}_2\text{C}=\text{NH}) + \\ + \Delta_{\text{C}}(\text{Alk}) + \Delta_{\text{N}}(\text{Alk}) = -80.5,$$

эксперимент: -84 ± 8 [13];

$$\Delta_{\text{гидр}}H^\circ(\text{PhCH}=\text{NPh}) = \Delta_{\text{гидр}}H^\circ(\text{H}_2\text{C}=\text{NH}) + \\ + \Delta_{\text{C}}(\text{Ph}) + \Delta_{\text{N}}(\text{Ph}) = -84.3,$$

эксперимент: -85 ± 5 кДж/моль [14].

Итак, в результате проведенной работы получен внутренне непротиворечивый массив термодинамических данных для ряда азот-содержащих

органических соединений, на базе которого возможно достоверное предсказание энтальпийных характеристик более сложных соединений. Показано, что современные квантово-химические методы обладают достаточной точностью для определения энтальпий образования и гидрирования органических соединений и являются надежным инструментом термодинамического исследования.

Автор благодарит проф. Е.Т. Денисова за инициирование и поддержку настоящего исследования, а также к.х.н. А.Ф. Хализова и В.Х. Гиндулина за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Общая органическая химия. Т. 3 / Пер. с англ. под ред. Н.К. Кочеткова и Л.В. Бакинского. М.: Химия, 1982.
2. Trimm D.L. Comprehensive Chemical Kinetics. V. 16 / Ed. by C.H. Bamford and C.F.H. Tipper, Amsterdam: Elsevier Publ. Co., 1980. P. 205.
3. Horner L. Autoxidation and Antioxidants. V. 1 / Ed. by W.O. Lundberg, N.Y.; L.: Wiley & Sons, 1961. P. 171.
4. Bailey P.S. Ozonation in Organic Chemistry. V. 1. N.Y., San Francisco; L.: Acad. Press, 1978. V. 1.
5. Lias G.G., Liebman J.F., Levin R.D., Kafafi S.A. NIST Standard Reference Database 19A. Positive Ion Energetics. Version 2.02. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, January 1994.
6. Mallard W.G., Linstrom P.J. NIST Chemistry Web-Book, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, February 2000.
7. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
8. Curtiss L.A., Raghavachari K., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 2. P. 1293.
9. Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.v.R., Pople J.A. Ab Initio Molecular Orbital Theory. N.Y.: John Wiley & Sons, 1986.
10. Benson S.W. Thermochemical Kinetics. N.Y.: John Wiley & Sons, 1976.
11. Хурсан С.Л., Михайлов Д.А., Гусманов А.А., Борисов И.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 815.
12. Peerboom R.A.L., Ingemann S., Nibbering N.M.M., Liebman J.F. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1990. P. 1825.
13. Bedford A.F., Edmondson P.B., Mortimer C.T. // J. Chem. Soc. 1962. P. 2927.
14. Kirchner J.J., Acree W.E.J., Pilcher G., Shaofeng L. // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. P. 793.
15. Grela M.A., Colussi A.J. // Int. J. Chem. Kinet. 1988. V. 20. P. 713.
16. DeFrees D.J., Hehre W.J. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 4. P. 391.
17. Ellenberger M.R., Eades R.A., Thomsen M.W. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 24. P. 7151.
18. Benson S.W., Cruickshank F.R., Golden D.M. et al. // Chem. Rev. 1969. V. 69. № 3. P. 279.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ РАССЛАИВАНИЯ В ПОРИСТЫХ ГЛОБУЛЯРНЫХ АДсорБЕНТАХ

© 2002 г. Ю. К. Товбин

Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва
Поступила в редакцию 28.12.2000 г.

Предложен подход для описания адсорбции сферических молекул в глобулярных адсорбентах. Считается, что глобулярная структура аппроксимируется идеальной решеткой из глобул одинакового размера, часть которых может отсутствовать. Процесс адсорбции молекул в межглобулярном пространстве (на примере силикагеля) описывается в рамках модели решеточного газа. Рассмотрены типы фазовых диаграмм конденсации адсорбата в пористых глобулярных адсорбентах. Обсуждено соответствие полученных результатов с аналогичными расчетами, выполненными методом Монте-Карло, а также роль дисперсии размеров глобул и эффекты неоднородности их поверхностей.

Глобулярные пористые структуры занимают важное место среди пористых адсорбентов, катализаторов и наполнителей хроматографических колонок [1–3]. Им присущи значительные различия в размерах пор, поэтому в них реализуется капиллярный гистерезис, ширина которого существенным образом зависит от состояния поверхности адсорбента и условий его формирования, а также от сорта адсорбата и температуры системы. Хорошо известно, что в узких порах термодинамические свойства адсорбата существенно отличаются от аналогичных свойств газов в объемной фазе [4–8]. В частности, потенциал стенок пор меняет условия капиллярной конденсации, уменьшая критическую температуру и давление пара в критической точке, а также увеличивая критическую плотность адсорбата. Помимо ширины пор на величины критических температур, плотностей и давлений влияет характер неоднородности стенок пор [9].

В качестве примера глобулярных систем рассмотрим силикагель. В зависимости от способа получения он может иметь разную степень химической неоднородности поверхности из-за наличия как минимум двух типов поверхностных групп (силоксановых и силанольных) и разные размеры глобул [1, 2]. Это приводит к тому, что обсуждаемая система характеризуется как неоднородностью распределения адсорбата в порах с анизотропным полем искривленных стенок адсорбента, так и неоднородностью поверхности адсорбента. Поэтому глобулярные системы представляют определенный интерес для приложения разных методов статистической физики конденсированных фаз. Ранее анализ кривых расслаивания однокомпонентных флюидов для глобулярных структур проводился в [10, 11] с помощью

методов Монте-Карло и на основе теории интегральных уравнений [12]. В [13] также обсуждалась решеточная модель в достаточно грубой трактовке и для нее было получено значительное расхождение с другими теоретическими методами.

Кривые расслаивания наиболее полно характеризуют фазовое состояние адсорбата, однако их расчет связан с большими временными затратами при использовании численных методов Монте-Карло и молекулярной динамики [14, 15]. В последнее время было показано, что модель решеточного газа позволяет адекватно описать фазовые диаграммы в модельных пористых структурах: щелях [16–18], цилиндрах и сферах [18–20]. Отметим, что в общем случае решеточная модель позволяет получить достаточно точные результаты при низких температурах и дает качественно верное описание при высоких температурах (в окрестности критических точек фазовых переходов).

В данной работе эта модель используется для расчета фазовых диаграмм в глобулярных пористых структурах. Общая задача состоит из двух вопросов: 1) как моделировать структуру глобулярного адсорбента, и 2) как рассчитывать процесс адсорбции в таких структурах.

Модель структуры. Традиционно считается, что силикагель имеет хаотическую структуру. Диаметр глобул может меняться от 5 до 15 нм в зависимости от способа получения и при заданном способе получения глобул их дисперсия может быть относительно невелика [1, 2]. Поэтому в предыдущих теоретических расчетах (методами молекулярной динамики и Монте-Карло) была принята гипотеза о монодисперсном распределении глобул по размерам [10, 11, 21, 22], которая значительно облегчает процесс моделирования. (Вопрос о реальной структуре адсорбента выхо-

дит за рамки теории адсорбции и требует анализа структуры методами рентгеновского анализа и проверки ее механической устойчивости). Ограничимся этой гипотезой и будем считать, что возможна регулярная структура из одинаковых глобул (их радиус обозначим через R), имеющая z_s ближайших соседей ($z_s = 4, 6, 8, 12$). Для регулярной структуры объем порового пространства V_p , приходящегося на объем одной глобулы, однозначно определяется значениями R и z_s . В качестве примера будем рассматривать решетку $z_s = 6$, тогда величина $V_p = 4R^3(2 - \pi/3) - 6V_c$, V_c – исключенный объем, который недоступен адсорбату в месте контакта соседних глобул, $V_c = \pi h^2 \lambda / 2$, где λ – размер адсорбата (см. ниже), h – радиус площади сечения исключенного объема в месте контакта соседних глобул $h = [2R\lambda + \lambda^2]^{1/2}$.

Простейший тип нарушения регулярности глобулярной структуры связан с удалением из нее части глобул, долю удаленных глобул обозначим через ϕ . Максимальная величина этой доли ϕ_m должна быть связана с требованием механической устойчивости оставшейся части глобулярной системы. Так как глобулы сцеплены смежными контактирующими участками, то число соседних связей между глобулами z_c определяет роль соседних связей в стабильности решетки. Очевидно, что $z_c \neq 0$, так как в структуре отсутствуют изолированные глобулы; при $z_c = 1-3$ глобулы не обеспечивают стабильности структуры на всестороннее сжатие, в отличие от $z_c \geq 4$. Поэтому небольшие смещения глобул относительно положений их на регулярной решетке (с максимальным числом z_c для данной структуры) будут резко уменьшать величину z_c . В самом простейшем приближении, когда стабильность системы обеспечивают все хаотически распределенные глобулы, имеем $z_s(1 - \phi_m)^2 = 4$, откуда $\phi_m = 1 - [4/z_s]^{1/2}$. Для $z_s = 6$ данная оценка дает $\phi_m \approx 0.18$. (Отметим, что эта оценка для ϕ_m относится к идеальной твердости твердого тела [23, 24] и она является ориентировочной – не охватывает многие реальные тела, в том числе и аэрогели, имеющие значительно более рыхлую структуру и содержащие большее число глобул с $z_c < 4$ [1]. Обсуждение этого вопроса выходит за рамки данной работы, но эта оценка будет использована ниже.)

Модель адсорбции. Для описания адсорбции в поровом пространстве будем использовать модель решеточного газа [25, 26]. В ней пространство поры разбивается на элементарные объемы (узлы) равные размеру частицы $v_0 = \lambda^3$ (λ – постоянная решетки, которая связана с параметром Леннарда-Джонсовского потенциала σ для молекул адсорбата как $\lambda = 1.12\sigma$). Число ближайших соседей решеточной структуры обозначим через z . Из полного числа узлов выделяются группы узлов с одинаковыми значениями локальных кон-

стант Генри a_k , $a_k = a_k^0 \exp(\beta Q_k)$, где Q_k означает энергию взаимодействия адсорбат-адсорбент в узле k ($\beta = (kT)^{-1}$), a_k^0 – предэкспоненту константы Генри, $1 \leq k \leq t$, t – число групп узлов системы. Долю узлов, находящихся в группе k , обозначим через F_k . Данная модель использовалась ранее при расчетах фазовых диаграмм в щелевидных порах и в порах с искривленными (вогнутыми) стенками – цилиндрических и сферических [16–20]. В общем случае для глобулярных систем с (выпуклыми) стенками следует использовать те же дискретные правила введения решеточной структуры на границах глобул, что и для вогнутых стенок в узких цилиндрических порах [18–20]. В случае “размазанного” потенциала величина Q_k имеет одно и тоже значение для всех поверхностных узлов. Для структурированного потенциала сильно искривленных стенок поверхностные узлы имеют разные значения Q_k . Отметим, что данный подход может применяться для стенок пор с произвольными типами неоднородных узлов на их поверхностях.

Для расчета изотермы адсорбции и локальных заполнений узлов разных групп используем систему уравнений, полученных в [25, 26], учитывающих энергетическую неоднородность узлов решетки и взаимодействия между частицами на расстояниях $r \leq R_a$:

$$\begin{aligned} \theta(p) &= \sum_{k=1}^t F_k \theta_k(p), \quad a_k p = \frac{\theta_k}{1 - \theta_k} \Lambda_k, \\ \Lambda_k &= \prod_r \prod_{n \in Z_k(r)} (1 + x(r) t_{kn}(r)), \\ t_{kn} &= 2\theta_n / [\delta_{kn}(r) + b_{kn}(r)], \\ x(r) &= \exp(-\beta \epsilon_{AA}(r)) - 1, \\ \delta_{kn}(r) &= 1 + x(r)(1 - \theta_k - \theta_n), \\ b_{kn}(r) &= (\delta_{kn}(r)^2 + 4x(r)\theta_k\theta_n)^{1/2}, \end{aligned} \quad (1)$$

где θ – степень заполнения объема пор при давлении p ; θ_k – мольная доля частиц в узлах типа k ; величина Λ_k представляет собой функцию неидеальности адсорбционной системы для узлов типа k , она зависит от характера распределения адсорбата по соседним слоям и от вклада межмолекулярных взаимодействий, $\epsilon_{AA}(r)$ – параметр латерального взаимодействия частиц на расстоянии r . Индекс n пробегает всех соседей $z_k(r)$ узла k на расстоянии r внутри поры. Равновесное распределение частиц по узлам разного типа находилось из системы уравнений (1) итерационным методом Ньютона. Точность решения этой системы не менее чем 0.1%.

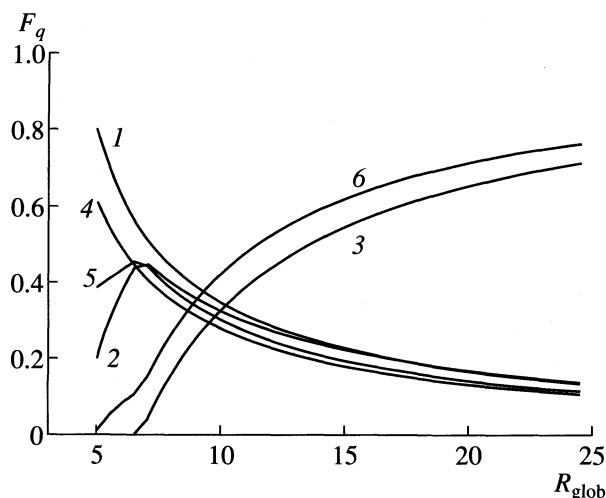


Рис. 1. Доли узлов структуры, относящиеся к первому поверхностному слою (1, 4), второму поверхностному слою (2, 5), и к объемной части глобулярных систем (3, 6) в случае строго регулярной упаковки глобул (1–3) и при хаотическом распределении глобул (4–6).

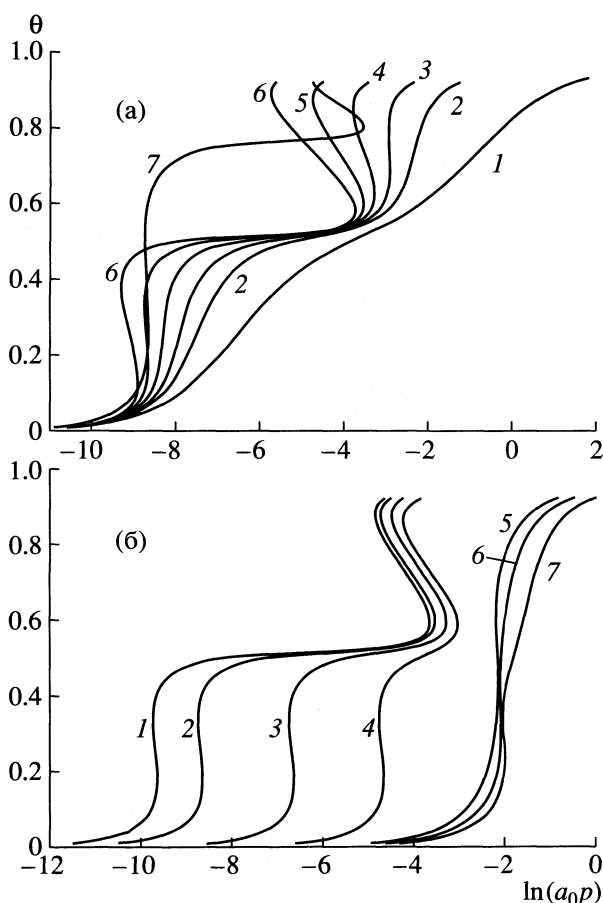


Рис. 2. Изотермы адсорбции для глобул малых размеров ($R = 7\lambda$) при разных температурах (а) и величинах связей адсорбент–адсорбат (б); (а) $\beta Q = 6.5$; $\tau = \infty$ (1), 1.33 (2), 0.953 (3), 0.741 (4), 0.61 (5), 0.51 (6). Кривая 7 относится к глобулам с $R = 5\lambda$ при $\tau = 0.61$; (б) $\tau = 0.61$ для $\beta Q = 7.5$ (1), 6.5 (2), 4.5 (3), 2.5 (4); $\tau = 0.953$ для $\beta Q = 0.5$ (5), 0 (6), -0.6 (7).

Условия анализа. Будем считать, что число ближайших соседей $z = 6$, так как неоднократно отмечалось, что эта структура приводит к наилучшему согласию с критическими параметрами объемных флюидов [25, 27–29]. В расчетах принималось $a_k^0 = a_0 = 1$ и $R_a = 1\lambda$. В качестве адсорбата рассматривался аргон [30]. Взаимодействия со стенкой задавались через параметр Q_1 , тогда в соответствие с потенциалом Ми (3–9) величина $Q_2 = Q_1/8$, а для остальных слоев можно принять $Q_{k>2} = 0$. Размеры глобул варьировались от $R = 5\lambda$ до 25λ и так как характерный размер глобул (при $R > 10\lambda$) значительно превышает размер адсорбата, то ограничили континуальным описанием доли групп узлов разного типа, находящихся на разных расстояниях от стенок глобул. Это позволяет записать

$$F_k = V_k/V_p, \quad (2)$$

$$V_k = 4\pi\{(R + k\lambda)^3 - [R + (k-1)\lambda]^3\}/3 - V_{ck},$$

где $V_{ck} = \pi\lambda\{[R + (k-1)\lambda]\lambda + \lambda^2\}/3$ – объем шарового слоя, срезаемый плоскостью, проходящей через точку контакта соседних глобул, а величина V_p определена выше.

Результаты расчета. При заданных молекулярных параметрах в первом приближении, по аналогии с открытой поверхностью [31], можно считать, что все множество узлов в порах распадается на три типа: первый поверхностный слой, второй поверхностный слой и остальная (объемная) часть поры. На рис. 1 показаны доли этих трех областей для регулярной и нерегулярной структур (при $\phi_m = 0.20$). Для глобул малого размера поры преимущественно состоят из первых двух типов узлов, объемная часть практически отсутствует. По мере увеличения размера пор доля узлов первого типа уменьшается, доля второго типа проходит через максимум, а доля объемной части увеличивается. При $R = 10\lambda$ доли узлов разных типов соизмеримы между собой. Эффект нерегулярности упаковки глобул сохраняет эти закономерности, увеличивая долю объемной части за счет отсутствия части глобул. В этом случае область соизмеримости трех типов узлов находится при $R = 8\lambda$.

Влияние параметров модели на вид изотерм адсорбции для глобул малых размеров ($R = 7\lambda$) представлено на рис. 2. Варьирование параметра β дано на рис. 2а; $\tau = T/T_c$, где T_c – критическая температура в объемной фазе. Величина ∞ означает отсутствие латеральных взаимодействий ($\beta\epsilon = 0$). Кривая 7 относится к системе с $R = 5$ при $\tau = 0.61$. Первые два слоя практически полностью составляют объем пор. С уменьшением температуры на изотерме адсорбции появляется петля, свидетельствующая о реализации фазового перехода (расслаивания) первого рода флюида на вы-

сокоплотностную и низкоплотностную фазы. Влияние стенок поры приводит к тому, что плотности этих сосуществующих фаз значительно отличаются от аналогичных плотностей сосуществующих флюидов в объемной фазе. (Напомним, что интегрирование такой петли по правилу Максвелла определяет [25, 27, 28] положение секущего отрезка для скачка плотности при фазовом переходе и величину давления конденсации адсорбата.)

Влияние энергии связи адсорбент–адсорбат на вид изотерм адсорбции показывают кривые на рис. 26. Чем сильнее притягивает стенка адсорбат, тем при меньших давлениях происходит заполнение поверхностного слоя и более резко разделяются процессы заполнения первого и второго поверхностных слоев. Примером плохо смачиваемых стенок $Q_1 < 0$ (7) можно считать систему аргон–перфторированная мембрана Нафион [32].

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции после заполнения первого монослоя для больших глобул при разных τ . Сначала (1) по мере увеличения концентрации адсорбата происходит капиллярная конденсация в центральной части поры (объемное заполнение пор). При понижении температуры (3, 4) сначала реализуется конденсация во втором поверхностном слое, а затем заполнение и последующая конденсация в центральной части. С увеличением размера глобул величина скачка плотности при конденсации во втором поверхностном слое уменьшается (кривые 3 и 5).

На рис. 4 показано как меняются критические температуры для двух типов систем силикагеля, поверхности которых имеют преимущественно разные типы адсорбционных центров, считалось, согласно [1], что силоксановые группы (1) сильнее адсорбируют аргон, чем силанольные группы (2). Видно, что для всех размеров глобул их поверхности влияют на критические условия капиллярной конденсации, которые отличаются от соответствующих условий конденсации адсорбата в объемной фазе. Чем больше притяжения адсорбата к стенкам, тем больше эти отличия.

Типовые кривые фазовых диаграмм для глобулярных систем показаны на рис. 5 (для сравнения приведена фазовая диаграмма для объемной фазы – кривая 1). Результаты расчетов представлены в нормированных координатах τ – ρ , где $\rho = \theta(\sigma/\lambda)^3$ – плотность флюида, измеренная в твердых сферах σ , для жесткой (несжимаемой) решетки $\rho = \theta/1.41$, так как для леннард-джонсовского флюида $\lambda = \sigma(2)^{1/6}$. (Единицы ρ обычно применяются в численных методах исследований [14, 15].) Для кривых 4 и 5 жидкофазной ветви отвечает $\rho \approx 0.7$. Если вместо модели с жесткой решеткой использовать более совершенную модель с “мягкой” решеткой [33], в которой величина постоянной решетки изменяется с концентрацией, обеспе-

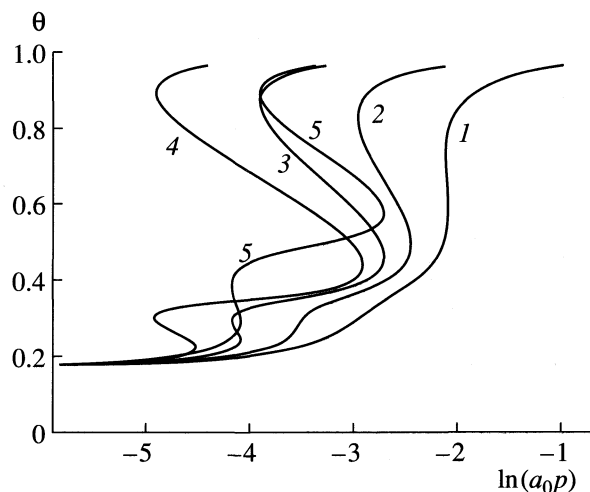


Рис. 3. Изотермы адсорбции для больших размеров глобул ($R = 20\lambda$) при $\beta Q = 6.5$ и разных температурах: $\tau = 0.953$ (1), 0.741 (2), 0.61 (3), 0.51 (4). Кривая 5 относится к глобулам с $R = 12\lambda$ при $\tau = 0.61$.

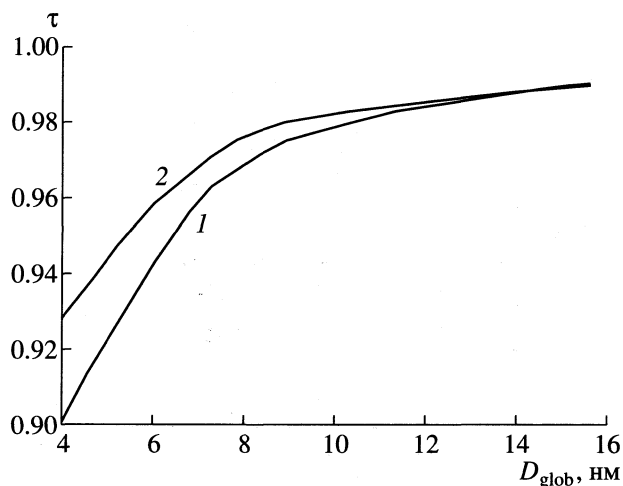


Рис. 4. Критические температуры конденсации аргона в силикагелях, состоящих из глобул разного диаметра. Кривые 1 и 2 относятся к поверхностям, состоящим из силанольных и силоксановых групп соответственно.

чивая минимум свободной энергии, то ее предельная величина будет равна ~ 0.80 . Это приводит к количественному согласию для жидкофазной ветви фазовой диаграммы с результатами для пористых систем, полученных численными методами Монте-Карло и молекулярной динамики.

Все кривые (2–5) для глобулярных систем расположены ниже кривой расслаивания 1 для объемной фазы. Этот эффект влияния стенок пор ранее был установлен для пор с геометриями щели, цилиндра и сферы. Кривые 2 и 4, а также 3 и 5, полученные разными методами (методом Монте-Карло и в рамках модели решеточного газа) указы-

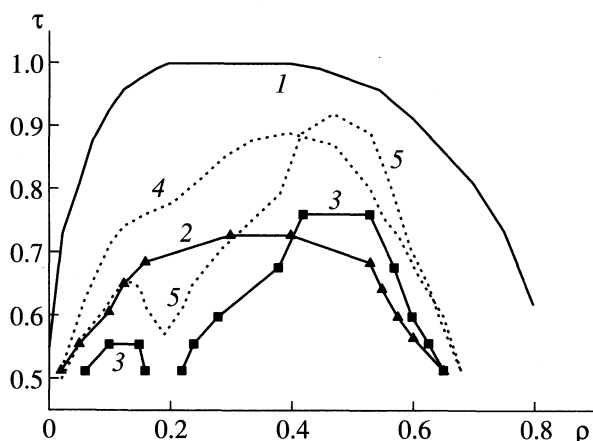


Рис. 5. Фазовые диаграммы для адсорбата в глобулярных системах. Кривые 2 и 3 рассчитаны методом Монте-Карло, а кривые 4 и 5 – в модели решеточного газа; 1 – фазовая диаграмма для объемной фазы.

вают на качественное соответствие между собой. (Сравнение результатов теории интегральных уравнений с методом Монте-Карло дано в [12], а с первоначальным вариантом решеточной модели – в [34]). О более строгом соответствии результатов на рис. 5 говорить сложно по ряду причин. 1) Характер изменения вида фазовых диаграмм для регулярной и нерегулярной упаковок глобул (кривые 2 и 3) свидетельствует о формировании очень рыхлой регулярной структуры, стабильность которой не контролируется. Нерегулярность структуры дает значительную долю центров (~ 0.25) с сильной связью. В решеточной модели изменение кривых 4 и 5 связано с уменьшением средней величины энергии связи адсорбент–адсорбат для кривой 4. Кривые 2 и 3 относятся к случаю очень малых глобул $R = 7\sigma \sim 2.4$ нм (это соответствует $R = 3.5\lambda$ в наших единицах), что не отвечает реальным глобулярным системам [1–3]. 2) Из геометрии пор при регулярной упаковке глобул легко оценить, что при $R = 3.5\lambda$ доля поверхностных узлов составляет более $1/2$ (и никак не менее $1/3$) от полного объема пор, тогда как по данным [11, 12] эта доля меньше $1/3$. Кривые 4 и 5 относятся к глобулам с $R = 14\lambda$. 3) Следует также отметить, что к глобулам с малыми размерами (~ 2 – 3 нм) неприменимо непрерывное описание геометрических характеристик (2), согласованных с размерами молекул. Как показано на примере структуры кластеров из молекул воды [35], отличия линейных размеров между дискретным и непрерывным описанием таких структур может достигать до 1.5 раз. 4) Известны проблемы получения надежных результатов в методе Монте-Карло при низких относительных температурах $\tau \leq 0.6$ – 0.7 [14, 15]. В то же время характер поведения изотерм на рис. 2, 3 и кривые 4 и 5 на

рис. 5 хорошо согласуются с результатами расчетов [34].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модель решеточного газа позволяет с единых принципов (стандартно) моделировать изотермы адсорбции и фазовые диаграммы разных типов пористых систем: щелевидных, с вогнутыми и с выпуклыми стенками. Эти результаты хорошо согласуются между собой и свидетельствуют о важной роли геометрии пор. Результаты анализа использованных уравнений (см. также [36, 37]) показывают, что в общем случае возможно несколько типов кривых расслаивания адсорбата в глобулярных системах. Их вид определяется потенциалом взаимодействия молекул со стенками поры и латеральным взаимодействием, а также соотношениями между областями (слоями) пор в которых реализуются разные вклады взаимодействий адсорбат–адсорбент.

Согласно [36] максимальное число возможных фазовых переходов расслаивания совпадает с полным числом типов центров, если они образуют свои макрообласти. Частичное чередование адсорбционных центров разного типа приводит к вырождению ряда фазовых переходов, так как смешанные области “работают” как один модифицированный тип центров адсорбции (как единое целое). Наиболее сложная ситуация с определением областей фазовых переходов реализуется в случае хаотического перемешивания центров разного типа [36, 37]. Для пористых систем имеется упрощение связанное со слоевым характером расположения молекул под влиянием потенциала стенок пор. В случае сильного притяжения молекул к стенкам имеются три “области” системы, относящиеся к первому поверхностному слою, второму поверхностному слою и к оставшейся “объемной” части поры. Поэтому число фазовых переходов в данной модели при капиллярной конденсации не превышает трех (что полностью согласуется с результатом [34]), если процесс не усложнен сильной неоднородностью поверхности стенок пор, когда в пределах монослоя возможны свои фазовые переходы на отдельных участках стенок.

Дисперсия размеров глобул может с одной стороны приводить к увеличению доли поверхностных вкладов (при увеличении доли малых глобул), а с другой – при увеличении доли больших глобул увеличивается возможность нерегулярности их упаковки и доля объемных областей. Полное выявление всех фазовых переходов возможно только в широком диапазоне температур, тогда как на практике область рассматриваемых температур всегда ограничена.

Разработка единого подхода к расчету характеристик адсорбции в порах разной геометрии имеет важное значение для характеристики пористых материалов [38]. В этом отношении использование модели решеточного газа можно считать перспективным. В то же время проблема определения структуры пористого материала должна решаться совместно путем анализа адсорбционных, рентгеноструктурных и механохимических экспериментальных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке ИНТАС (код проекта 96-1186).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
2. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 270 с.
3. Gregg S.J., Sing K.G.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. L.: Acad. Press, 1982.
4. Nakanishi H., Fisher M.E. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 3279.
5. Tarasova P., Marconi U.M.B., Evans R. // Mol. Phys. 1987. V. 60. P. 573.
6. Bruno E., Marconi U.M.B., Evans R. // Physica A. 1987. V. 141. P. 187.
7. de Kreizer A., Michalski T., Findenegg G.H. // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. P. 1495.
8. Tovbin Yu.K., Votyakov E.V. // Langmuir. 1993. V. 9. P. 2652.
9. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 287.
10. Page K.S., Monson P.A. // Phys. Rev. E. 1996. V. 54. P. 6557.
11. Sarkisov L., Page K.S., Monson P.A. // Fundamentals of Adsorption 6, Paris: Elsevier, 1998. P. 847.
12. Kierlik E., Rosinberg M.L., Tarjus G., Monson P.A. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 264.
13. Ford D.M., Gland E.D. // Phys. Rev. E. 1994. V. 50. P. 1280.
14. Nicholson D., Parsonage N.D. Computer Simulation of the Statistical Mechanics of Adsorption. L.: Acad. Press, 1982.
15. Товбин Ю.К. Метод молекулярной динамики в физической химии. М.: Наука, 1996. С. 128.
16. Товбин Ю.К., Комаров В.Н., Васюткин Н.Ф. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 500.
17. Вишняков А.М., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. и др. // Там же. 2000. Т. 74. № 2. С. 221.
18. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 1. С. 18.
19. Votyakov E.V., Tovbin Yu.K., Macelroy J.M.D., Roche A. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 5713.
20. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1885.
21. MacElroy J.M.D., Raghavan K. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 2068.
22. Gordon P.A., Gland E.D. // Ibid. 1996. V. 105. P. 4257.
23. Предводителев А.А., Тяпунина Н.А., Зиненкова Г.М., Бушуева Г.В. Физика кристаллов с дефектами. М.: Изд-во МГУ, 1986. 139 с.
24. Владимиров В.И. Физическая природа разрушения металлов. М.: Металлургия, 1984. 280 с.
25. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
26. Товбин Ю.К. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. С. 918.
27. Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw-Hill Book Comp. Inc., 1956.
28. Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. Molecular Theory of Gases and Liquids. N. Y.: Wiley, 1954.
29. Баталин О.Ю., Товбин Ю.К., Федянин В.К. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 53. С. 3020.
30. Sokolowski S., Fischer J. // Mol. Phys. 1990. V. 71. P. 393.
31. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 6. С. 1597.
32. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 237 с.
33. Товбин Ю.К., Сенявин М.М., Жидкова Л.К. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 304.
34. Kierlik E., Rosinberg M.L., Tarjus G., Monson P.A. // Fundamentals of Adsorption 6. Paris: Elsevier, 1998. P. 867.
35. Товбин Ю.К., Жидкова Л.К., Комаров В.Н. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 562.
36. Товбин Ю.К. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 3. С. 679.
37. Tovbin Yu.K., Votyakov E.V. // Physics of Low-Dimensional Structures. 1995. V. 10/11. P. 105.
38. Плаченков Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Л.: Химия, 1988. 175 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.53

ЗАВИСИМОСТЬ АДсорбЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАНА ОТ ФОРМЫ СЕЧЕНИЯ ПОР ГРАФИТА ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2002 г. А. А. Ванин, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 22.02.2001 г.

В рамках модели бесструктурного адсорбента получен потенциал взаимодействия частицы адсорбата с поверхностью поры любого многоугольного сечения. В большом каноническом ансамбле методом Монте-Карло рассчитаны изотермы адсорбции и локальные плотности леннард-джонсовского метана в графитовых порах прямоугольного, квадратного и круглого сечений. Показано, что адсорбат при малых плотностях не смачивает поверхность пор квадратного и прямоугольного сечений, совсем иная картина наблюдается для пор круглого сечения, в которых адсорбат при низких химических потенциалах заполняет ближайший к стенке слой, для которого величина адсорбционного потенциала наименьшая.

Моделированию адсорбционных систем в щелевидных и круглых цилиндрических порах посвящено большое число работ, уже включенных в монографии и обзоры [1–3]. В этих работах изучались фазовые равновесия в порах, рассматривалось влияние ширины (для щелевидной) или радиуса (для цилиндрической) поры, энергии взаимодействия флюид–поверхность поры на вид изотерм адсорбции и локальную структуру адсорбата и ряд кинетических характеристик систем. Однако исследованию адсорбции флюидов в порах других форм уделялось значительно меньше внимания [4–6]. В работе [6] методом Монте-Карло изучена адсорбция аргона в графитовых порах прямоугольных и квадратных сечений с учетом слоистой структуры адсорбента. Адсорбция в порах конечной в двух измерениях протяженности истолкована как адсорбция на энергетически неоднородных поверхностях (в соответствии с расположением в поре частиц адсорбата авторы различают три по-разному адсорбирующие флюид позиции: углы, стенки и срединную часть поры).

Задача данной работы – расчет в большом каноническом ансамбле на основе метода Монте-Карло изотерм адсорбции метана в графитовых порах прямоугольного, квадратного и круглого сечений. Метан в качестве адсорбата был выбран по ряду причин. Во-первых, для возможного качественного сравнения результатов этой работы с данными, полученными нами ранее по адсорбции метана в графитовых щелевидных порах [7, 8]. Во-вторых, метан как адсорбат представляет практическую значимость в связи с разработками экономичного способа хранения природного газа,

пониманием сложностей, возникающих при добыче метаносодержащих углей. Главная цель этого исследования состояла в определении влияния формы сечения поры на адсорбционные характеристики. В работе особое внимание уделено изучению структуры адсорбата при различных условиях.

Известно, что свойства многих газообразных при нормальных условиях веществ при компьютерном моделировании хорошо воспроизводятся в рамках парного леннард-джонсовского потенциала для сферических молекул. Мы использовали этот факт в нашей работе. Потенциал взаимодействия Φ_{ff} двух молекул метана друг с другом задавался потенциалом Леннард-Джонса Φ_L с конечным радиусом взаимодействия r_c :

$$\Phi_{ff}(r_{ij}) = \begin{cases} \Phi_L(r_{ij}), & \text{если } r_{ij} \leq r_c, \\ 0, & \text{если } r_{ij} > r_c, \end{cases} \quad (1)$$

$$\Phi_L(r_{ij}) = 4\epsilon[(r/\sigma)^{12} - (r/\sigma)^6],$$

где r_{ij} – расстояние между центрами двух взаимодействующих частиц, ϵ и σ – энергетический и геометрический параметры потенциала Леннард-Джонса.

Обычно в численном эксперименте атомы адсорбента полагают неподвижными, тогда образуемое ими адсорбционное поле будет стационарным, и потенциал взаимодействия частицы простого флюида с поверхностью поры будет функцией координат частицы. Вычислить это поле можно суммированием по всем атомам твердого тела потенциала взаимодействия флюидной частицы с ато-

мом адсорбента, но использовать такой метод крайне невыгодно в компьютерном эксперименте, так как подобные вычисления требуют больших затрат машинного времени.

Для расчета адсорбционного поля поры в монографии [9] предложена модель твердого тела, в которой кристаллическая структура адсорбента не учитывается, и твердое тело рассматривается как сплошная среда с постоянной плотностью ρ_s . Тогда потенциал Φ_{sf} взаимодействия частицы флюида f с поверхностью поры s можно представить в виде интеграла:

$$\Phi_{sf}(\mathbf{r}_f) = \rho_s \int_{\text{solid}} \Phi_{af}(r_{af}) \mathbf{r}_a,$$

где $\mathbf{r}$ – координата флюидной частицы, $\Phi_{af}(r_{af})$ – энергия взаимодействия флюидной частицы f с элементом объема адсорбента a как функция от расстояния r_{af} между этими частицами (во многих работах $\Phi_{af}(r_{af})$ – это потенциал Леннард-Джонса $\Phi_{LJ}(r_{af})$). В рамках этой модели получено простое аналитическое выражение для энергии взаимодействия флюидной частицы с полупространством твердого тела – широко используемый потенциал 9–3 [9]. Для пор круглого сечения радиуса R потенциал Φ_{sf} был представлен в [10]:

$$\Phi_{sf}(\eta) = \pi \epsilon_{sf} \rho_s \sigma_{sf}^6 R^{-3} \left[\frac{7}{32} (\sigma_{sf}/R)^6 I_9(\eta) - I_3(\eta) \right], \quad (2)$$

$$I_n(\eta) \equiv \int_0^\pi [-\eta \cos t + (1 - \eta^2 \sin^2 t)^{1/2}]^{-n} dt,$$

где $\eta = r/R$, r – расстояние между флюидной частицей и осью поры, ϵ_{sf} и σ_{sf} – энергетический и геометрический параметры потенциала, интеграл $I_n(\eta)$ берется численными методами.

В настоящей работе в рамках модели бесструктурного твердого тела получено аналитическое выражение для потенциала взаимодействия флюидной частицы с поверхностью поры прямоугольного сечения. Для этого аналитически был получен потенциал взаимодействия частицы с твердым телом, ограниченным двумя перпендикулярными полуплоскостями. Пира прямоугольного сечения может быть составлена из четырех таких элементов. Формула для потенциала взаимодействия Φ_{sf} флюидной частицы с поверхностью поры прямоугольного сечения была преоб-

разована к виду, позволяющему сократить время машинного счета:

$$\Phi_{sf} = \frac{1}{3} \pi \epsilon_{sf} \sigma_{sf}^6 \rho_s \sum_{i=1}^4 \frac{1}{s_i} \left[\frac{2 \sigma_{sf}^6}{3 s_i^2 (k_i + 2)} \left(\frac{1}{5} k_i^4 + \frac{7}{10} k_i^3 + \frac{3}{40} k_i^2 + 1 \frac{53}{80} k_i - 1 \frac{189}{640} \right) - \frac{1}{2} - k_i \right], \quad (3)$$

$$k_i = (h_i/h_{i-1})^2 + (h_{i-1}/h_i)^2, \quad h_0 \equiv h_4,$$

$$s_i = h_i h_{i-1} [h_i h_{i-1} (k_i + 2)^{1/2}]^{1/2},$$

где h_i – наименьшее расстояние от частицы флюида до i -й стенки поры. Также оказалось возможным аналитически решить задачу для ограниченного двумя полуплоскостями (с произвольным двухгранным углом между ними) твердого тела.

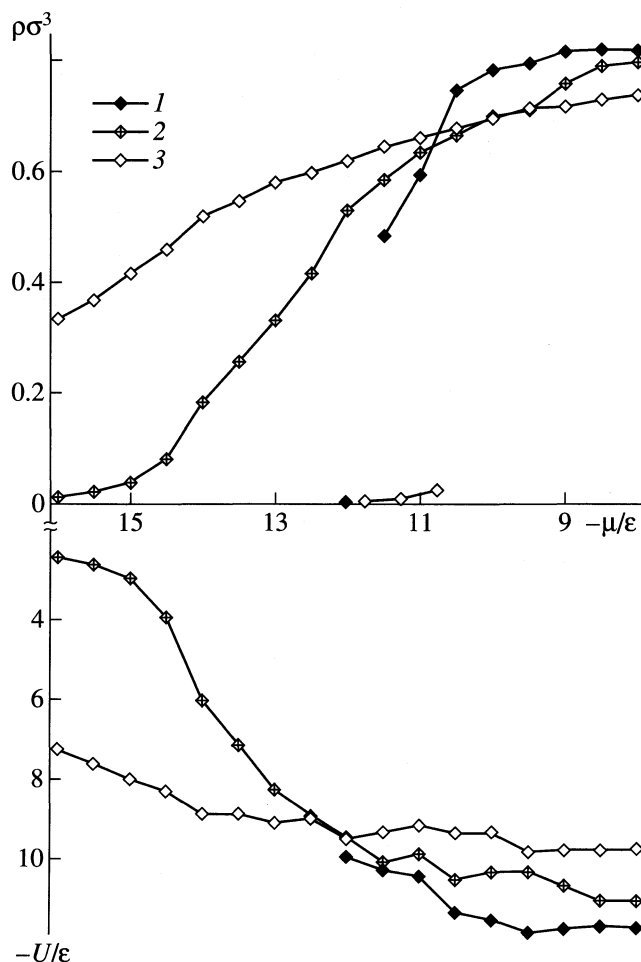


Рис. 1. Изотермы адсорбции леннард-джонсовского метана в поре прямоугольного сечения $4\sigma \times 8\sigma$ и кривые потенциальной энергии (на частицу флюида) системы при температурах $T = 0.75\epsilon/k$ (1), $1.2\epsilon/k$ (2) и $2.0\epsilon/k$ (3).

Пора n -угольного сечения может быть составлена из n таких элементов. Окончательный вид потенциала взаимодействия частицы с порой многоугольного сечения сильно усложняется с увеличением числа сторон многоугольника.

Основной ячейкой пор прямоугольного и квадратного сечений был параллелепипед, круглого сечения – круговой цилиндр. На ячейку вдоль оси поры накладывались периодические граничные условия. Высота ячейки, радиус взаимодействия r_c и длина шага смещения были выбраны равными $6\sqrt{5}\sigma$, $3\sqrt{5}\sigma$, и 0.05σ соответственно. Длина нестационарного участка траектории цепи Маркова изменялась от 9 до 40 млн. конфигураций (увеличивалась с ростом числа частиц в ячейке), длина стационарного участка во всех случаях была равна 3 млн. конфигураций. Значения параметров потенциалов (1)–(3) взяты из работы [7]: $\epsilon/k = 148.1$ К, $\sigma = 0.373$ нм, $\epsilon_{sf}/k = 149.5$ К, $\sigma_{sf} = 0.313$ нм

и соответствуют взаимодействиям $\text{CH}_4\text{--CH}_4$ и $\text{CH}_4\text{--C}$.

В большом каноническом ансамбле с помощью метода Монте-Карло были рассчитаны изотермы адсорбции леннард-джонсовского метана в графитовых порах разных форм сечений, но постоянной длины контура, ограничивающего сечение. На всех изотермах при $kT/\epsilon = 0.75$ наблюдается разрыв кривой и несовпадающие друг с другом адсорбционные и десорбционные ветви (докритическая изотерма), наиболее широкая петля гистерезиса на изотерме адсорбции метана в поре квадратного сечения (см. рис. 1–3). Ход изотерм оказывается различным: в порах прямоугольного и квадратного сечений монослой не образуется (в отличие от поры круглого сечения – см. рис. 4), однако, адсорбция в поре прямоугольного сечения с ростом μ постепенно возрастает, а в поре квадратного сечения сразу достигает максимального значения. Для пор прямоугольного и квадратного сечений при этой температуре предельные заполнения ρ_{lim} оказались равными и более высокими, чем для поры круглого сечения (см. таблицу). Это связано с различием в величине исключенного объема. На рис. 1–3 представлены изотермы адсорбции метана в порах прямоугольного $4\sigma \times 8\sigma$, квадратного $6\sigma \times 6\sigma$ и круглого (радиуса $(12/\pi)\sigma$) сечений при температурах $kT/\epsilon = 0.75, 1.2$ и 2.0 . Температуры от $1.2\epsilon/k$ и выше для метана в данных порах можно считать закритическими.

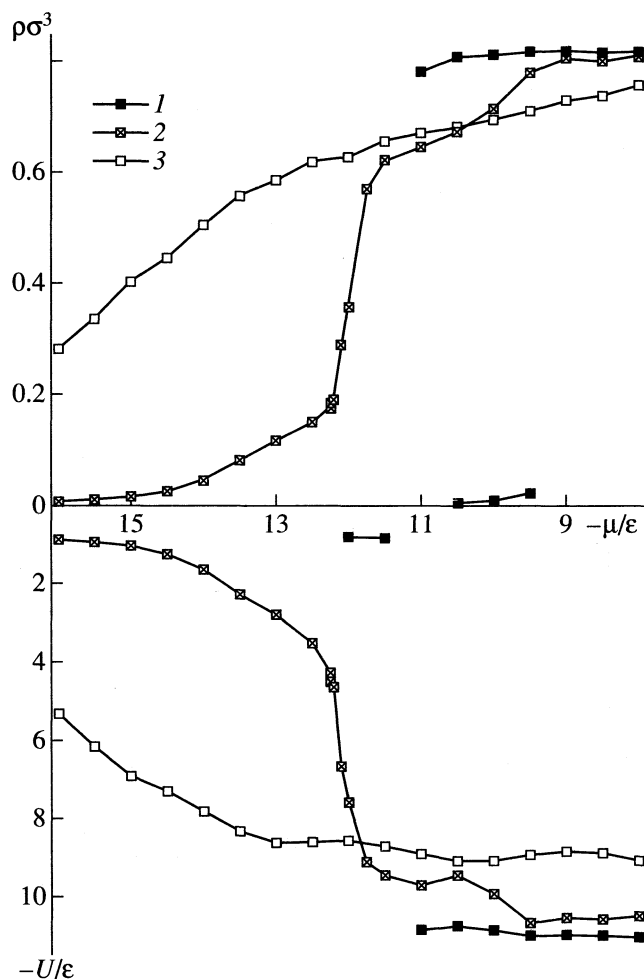


Рис. 2. Изотермы адсорбции леннард-джонсовского метана в поре квадратного сечения $6\sigma \times 6\sigma$ и кривые потенциальной энергии (на частицу флюида) системы; 1–3 – см. рис. 1.

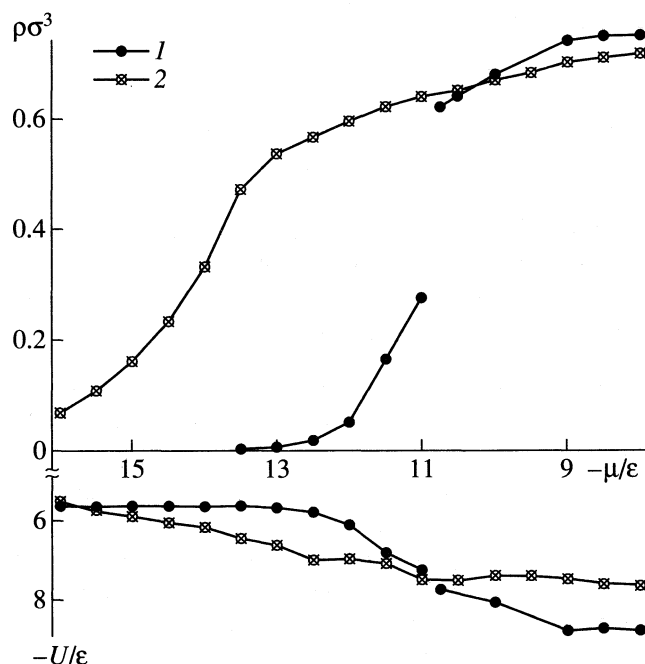


Рис. 3. Изотермы адсорбции леннард-джонсовского метана в круглой цилиндрической поре $R = (12/\pi)\sigma$ и кривые потенциальной энергии (на частицу флюида) системы; 1, 2 – см. рис. 1.

скими. С ростом T изотермы адсорбции во всех порах становятся более пологими. В области низких химических потенциалов адсорбция оказывается тем выше, чем выше температура, в области же высоких μ картина оказывается обратной. Предельные заполнения с ростом температуры уменьшаются, что является вполне обычным поведением (см. таблицу). Ход зависимости приходящей на частицу флюида потенциальной энергии системы U от химического потенциала во всех случаях в исследованном интервале температур полностью согласуется с ходом изотермы адсорбции (см. рис. 1–3).

Рассмотрим структуру адсорбата в изученных порах при разных условиях. В случае круговой цилиндрической поры симметрия сечения позволяет рассматривать локальную плотность флюида просто как функцию от одной переменной – расстояния до оси цилиндра. На рис. 4 изображены локальные плотности метана в поре круглого сечения при докритической температуре. При химическом потенциале $\mu/\epsilon = -12.0$ замечен монослой, второй монослой появляется при $\mu/\epsilon = -11.0$, а при $\mu/\epsilon = -10.8$ происходит резкое заполнение всей поры – адсорбат заселяет четыре монослоя. Наличие хорошо выраженных мономолекулярных слоев свидетельствует о том, что пора является адсорбционной, т.е. относится к микропорам (поры, в которых в срединной части появляется почти однородная жидкая фаза, относят к мезопорам).

Двумерная функция локальной плотности была использована для описания структуры адсорбата в порах прямоугольного и квадратного сечений. Для этого ячейка Монте-Карло была разбита на множество равных узких параллелепипедов размера $0.2 \times 0.2 \times 6\sqrt{5}\sigma$, и была найдена плотность флюида в каждом из них. На рис. 5 приведены контурные карты локальной плотности в поре квадратного сечения при температуре $kT/\epsilon = 1.2$. При низких значениях внешнего давления (или химического потенциала μ) флюид заполняет углы и срединную часть поры, а не пристеночные области (хотя адсорбционное поле последних более сильное, чем центральной части поры), и только начиная с $\mu/\epsilon = -11.75$ происходит формирование пристеночных слоев. С дальнейшим увеличением внешнего давления происходит структурирование в монослоях (они распадаются на отдельные пики) с последующим выравниванием во всем сечении поры плотности в пиках – образуется хорошо структурированная плотная фаза. При докритической температуре на всем протяжении десорбционной ветви мы наблюдаем такое же высокоструктурированное состояние адсорбата.

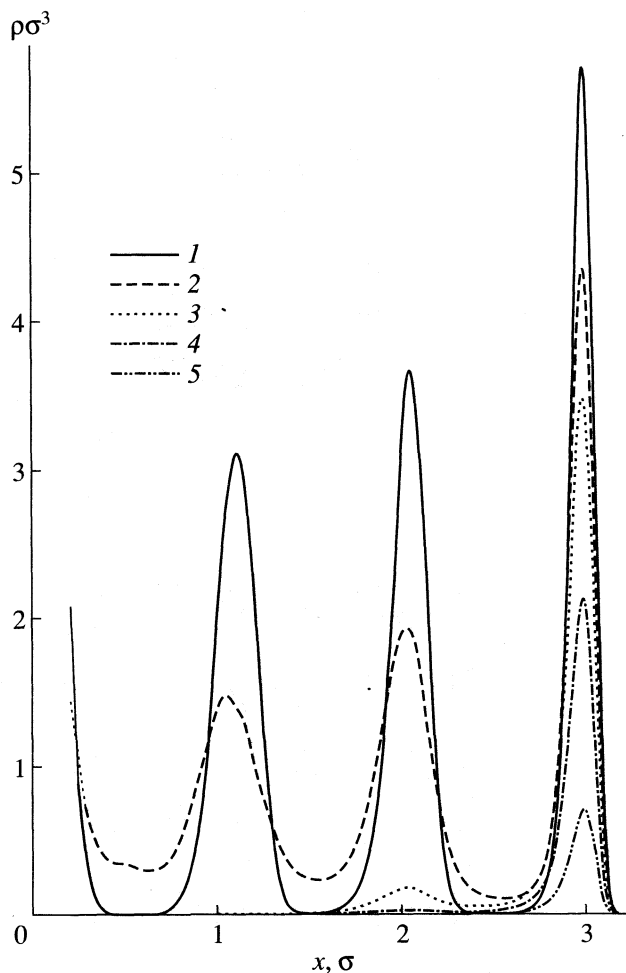


Рис. 4. Профили плотности в круглой цилиндрической поре при температуре $T = 0.75\epsilon/k$ и различных значениях химического потенциала $\mu = -8.0\epsilon$ (1), -10.75ϵ (2), -11.0ϵ (3), -11.5ϵ (4) и -12.0ϵ (5).

В поре прямоугольного сечения при $kT/\epsilon = 1.2$ по виду изотермы можно сделать предположение о монотонном ходе заполнения поры метаном, однако рассмотрение карт локальной плотности свидетельствует о том, что это не так. При низком значении химического потенциала адсорбат заполняет срединную часть поры и лишь затем появляется в углах и у широких стенок (хотя адсорбционное поле наиболее сильно вблизи узких

Величины предельных заполнений ρ_{lim} метаном пор различных сечений при различных температурах

Сечение поры	$T = 0.75\epsilon/k$	$T = 1.2\epsilon/k$	$T = 2.0\epsilon/k$
Квадратное	0.82	0.81	0.76
Прямоугольное	0.82	0.80	0.73
Круглое	0.75	0.72	–

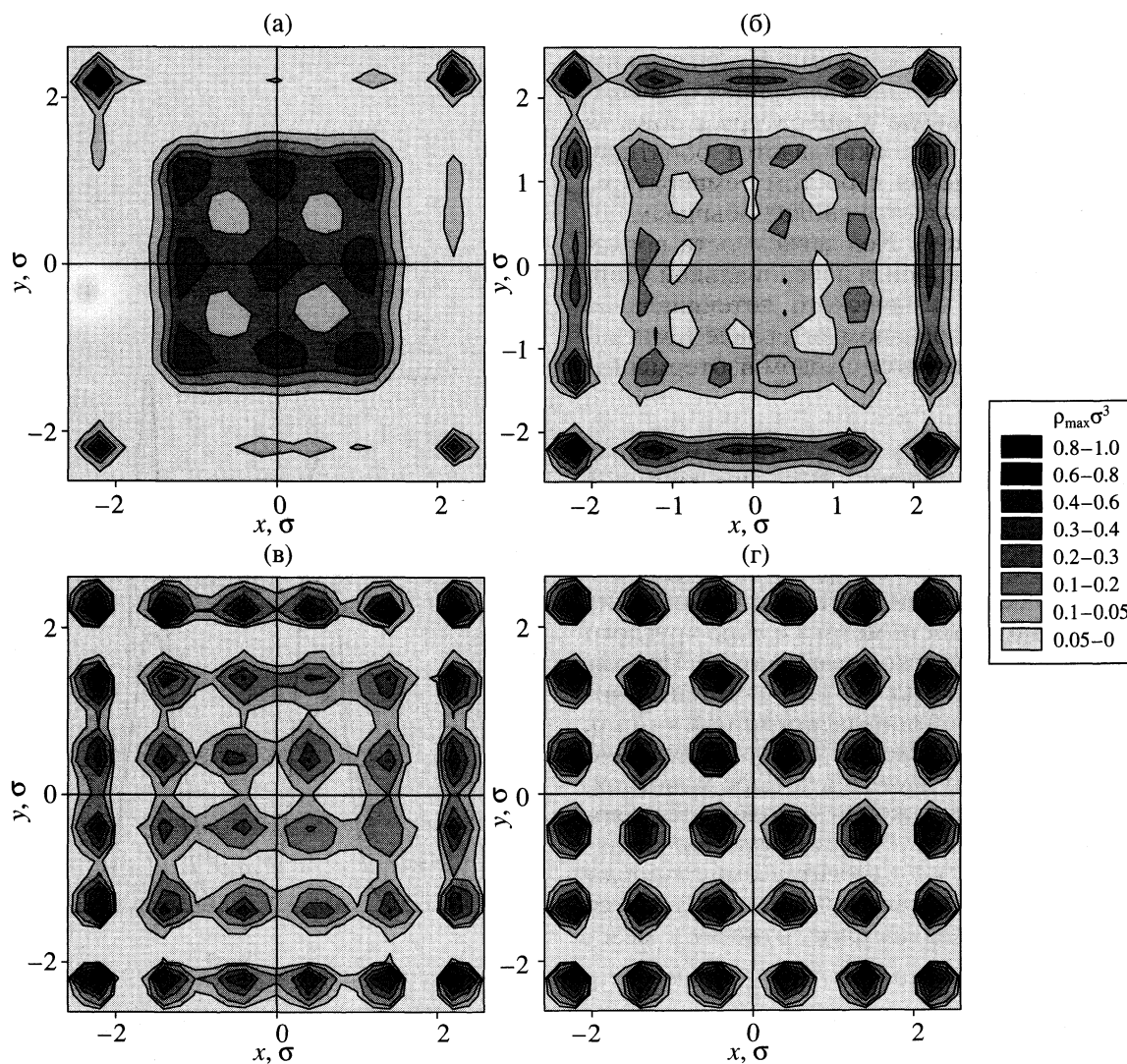


Рис. 5. Контурные карты локальной плотности адсорбата в поре квадратного сечения при температуре $T = 1.2\epsilon/k$ и различных значениях химического потенциала $\mu = -12.25\epsilon$ (а), -11.5ϵ (б), -10.0ϵ (в) и -9.0ϵ (г).

стенки). При $\mu/\epsilon = -12.0$ видны четыре хорошо разделенных монослоя, которые, растягиваясь вдоль широких стенок с ростом внешнего давления (химического потенциала), достигают узких. С дальнейшим увеличением адсорбции слои распадаются на отдельные пики, причем их число в ближайшем к широкой стенке монослое увеличивается от семи до восьми, локальная плотность вдоль узких стенок становится больше, чем вдоль широких, — образуется высокоструктурированная плотная фаза (так же, как и в квадратной поре). Такое же поведение монослоев наблюдается и на докритической изотерме в этой поре.

Наблюдаемые изменения локальной структуры при изменении внешнего давления свидетельствуют о существенной роли энтропийного фактора, поскольку адсорбат концентрируется не в

области наименьшего адсорбционного поля. Так, в порах квадратного и прямоугольного сечений адсорбат при малых плотностях занимает центральные в сечении поры позиции, площадь которых наибольшая, а не места с наименьшим адсорбционным потенциалом (углы поры и ближайшие пристеночные слои). Иными словами, адсорбат при малых плотностях не смачивает поверхность пор квадратного и прямоугольного сечений. Совсем иная картина наблюдается для пор круглого сечения, в которых адсорбат при низких химических потенциалах заполняет ближайший к стенке слой, для которого величина адсорбционного потенциала наименьшая.

В дальнейшем авторами предполагается рассмотреть адсорбцию в поре треугольного сече-

ния, а также изучить влияние слоистой структуры адсорбента на поведение флюида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nicholson D., Parsonage N.G.* Computer simulation and the statistical mechanics of adsorption. L.; N.Y.: Acad. Press, 1982. 398 p.
2. *Бродская Е.Н., Пиотровская Е.М.* // Химия и термодинамика растворов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986. Вып. 6. С. 54.
3. *Gelb L.D., Gubbins K.E., Radhakrishnan R., Sliwinska-Bartkowiak M.* // Rep. Prog. Phys. 1999. V. 62. № 12. P. 1573.
4. *Bojan M.J., Cheng E., Cole M.W., Steele W.A.* // Adsorption. 1996. V. 2. P. 51.
5. *Bojan M.J., Steele W.A.* // Proc. 4th Int. Conf. on Fundamentals of Adsorption. Tokyo: Kodansha, 1993. P. 51.
6. *Bojan M.J., Steele W.A.* // Carbon. 1998. V. 36. № 10. P. 1417.
7. *Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 7. С. 1287.
8. *Вишняков А.М., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н.* // Там же. 2000. Т. 74. № 9. С. 1657.
9. *Steele W.A.* The interaction of gases with solid surfaces. Oxford: Pergamon Press, 1974. 400 p.
10. *Peterson B.K., Walton J.P.R.B., Gubbins K.E.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1986. V. 82. P. 1789.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.18.048

МАКРОМОЛЕКУЛА В АДсорбЦИОННОМ СЛОЕ

© 2002 г. В. Н. Кисленко

Национальный университет "Львовская политехника", Украина

Поступила в редакцию 16.04.2001 г.

Предложены простые полуэмпирические формулы для определения объема макромолекулы в растворе, количества мономерных звеньев адсорбированной макромолекулы, связанных с поверхностью адсорбента, высоты адсорбционного слоя и диаметра площадки, блокированной одной макромолекулой в насыщенном адсорбционном слое. Приведена зависимость для расчета изменения количества мономерных звеньев в слое полимера при изменении расстояния от поверхности адсорбента.

Современная экспериментальная техника, такая как эллисометрия [1–4], рассеяние нейтронов под малыми углами (РНМУ) [5–7] позволяют достаточно хорошо охарактеризовать макромолекулу в адсорбционном слое, найти толщину адсорбционного слоя, площадь поверхности адсорбента, блокируемой одной макромолекулой, распределение мономерных звеньев цепи адсорбированной макромолекулы как функцию расстояния от твердой поверхности. Полученный экспериментальный материал позволил выяснить зависимость параметров макромолекулы в адсорбционном слое от качества растворителя, природы полимера и поверхности.

С другой стороны, развитие теоретических методов описания макромолекул в адсорбционном слое, таких как теория самосогласованного поля [8, 9], скайлинговая теория [10, 11], метод Монте-Карло [12] и другие, позволяет в некоторых случаях рассчитать структуру макромолекулы в адсорбционном слое. Однако в большинстве случаев расчет представляет собой достаточно сложный процесс и базируется на некоторых величинах, численные значения которых точно не определены.

Цель данной работы – найти простые выражения зависимости толщины адсорбционного слоя, площади поверхности адсорбента, блокируемой одной макромолекулой, числа мономерных звеньев полимера, связанных с поверхностью, от степени полимеризации макромолекулы.

Известно [13–15] несколько математических выражений, связывающих величины K и α в уравнении:

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (1)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость полимера, M – молекулярная масса полимера, K и α – константы. Однако их использование обычно ограничено рядом полимераналогов. Преобразование

выражения (1) позволяет найти объем клубка макромолекулы в растворе [16]:

$$v = [\eta]M/N_A = KM^{\alpha+1}/N_A, \quad (2)$$

где N_A – число Авогадро.

Основные положения современных теорий [16] свидетельствуют в пользу того, что объем макромолекулы в растворе зависит от длины цепи макромолекулы и лишь в незначительной степени от молекулярной массы мономерного звена полимера. Поэтому выражение (2) целесообразно преобразовать:

$$v = K/N_A (M_z/n_z)^{\alpha+1} (Nn_z)^{\alpha+1}, \quad (3)$$

где M_z – молекулярная масса мономерного звена полимера, n_z – число атомов мономерного звена, которые входят в основную цепь полимера (например, $n_z = 2$ для полиэтилена или полистирола, $n_z = 3$ для полиэтиленоксида), N – степень полимеризации.

В этом случае величина $K/N_A (M_z/n_z)^{\alpha+1}$ должна быть приблизительно постоянной для полимеров различной природы и зависеть лишь от степени набухания клубка макромолекулы в растворителе, т.е. от α . Так как α – функция энергии взаимодействия полимера с растворителем, можно предположить, что в первом приближении эта зависимость может быть линейной в координатах уравнения:

$$\ln \{ K/N_A (M_z/n_z)^{\alpha+1} \} = A + B(\alpha + 1). \quad (4)$$

Для проверки выражения (4) 84 значения K и α для полимеров различной природы взяты из данных [16, 17]. Как видно из рис. 1, экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую в координатах выражения (4) с учетом того, что величины K и α достаточно сильно отличаются в различных литературных источниках для одной и той же системы полимер–растворитель. Коэффициент корреляции прямой составил 0.869, что значительно

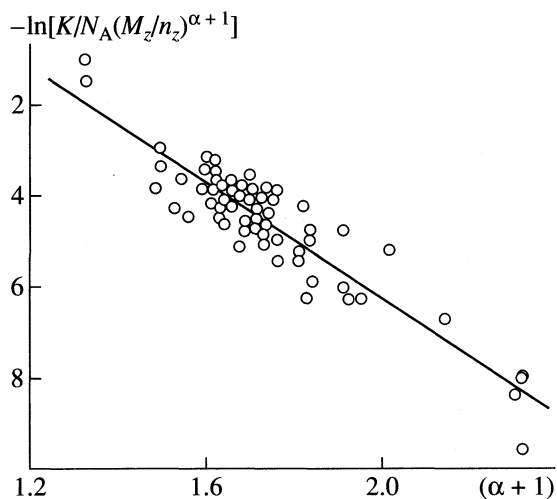


Рис. 1. Зависимость между K и α в координатах уравнения (4).

выше критического (0.280 для уровня значимости 0.01). Найденные величины A и B равны 6.9 ± 0.7 и -6.7 ± 0.3 соответственно. Таким образом, в первом приближении объем макромолекулы в растворе можно описать выражением:

$$v = \exp(-6.8\alpha)(Nn_z)^{\alpha+1}. \quad (5)$$

Исследование распределения мономерных звеньев адсорбированной макромолекулы в зависимости от расстояния до твердой поверхности с помощью РНМУ показало [18], что в общем случае оно описывается кривой, изображенной на рис. 2. На малых расстояниях от твердой поверхности (h_0) концентрация мономерных звеньев практически постоянна. Дальнейшее увеличение расстояния приводит к снижению концентрации

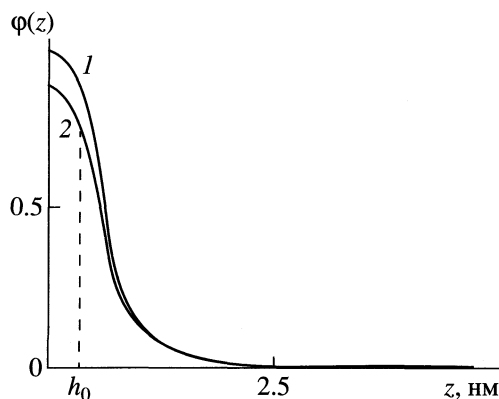


Рис. 2. Изменение числа мономерных звеньев натриевой соли полистиролсульфоната с молекулярной массой 73000, адсорбированного на отрицательно (1) и положительно (2) заряженных частицах полистирольного латекса из 0.5 н. раствора NaCl, при изменении расстояния от поверхности адсорбента [18].

мономерных звеньев до нуля на расстоянии от поверхности адсорбента, близком к толщине адсорбционного слоя. Следует отметить, что, в некоторых случаях высота начального участка постоянной концентрации мономерных звеньев настолько низка, что экспериментально ее измерить не удастся. Зависимость изменения количества мономерных звеньев полимера от расстояния до поверхности адсорбента может быть описана выражением [19]:

$$d(n/N)/dx = -bx^l, \quad (6)$$

где $x = z - h_0$, n/N – относительная концентрация мономерных звеньев полимера на расстоянии z от твердой поверхности, b и l – константы.

Интегрирование выражения (6) при начальных условиях $n(x=0) = N_{tr}$ приводит к выражению:

$$n/N = N_{tr}/N - b/(l+1)x^{l+1}. \quad (7)$$

Преобразование уравнения (7) позволяет получить выражение:

$$\ln(N_{tr}/N - n/N) = \ln[b/(l+1)] + (l+1)\ln x. \quad (8)$$

Значения N_{tr}/N и h_0 могут быть измерены по экспериментальным данным (рис. 2). В некоторых случаях более точные значения h_0 могут быть рассчитаны итерационным методом по уравнению (8) с учетом того, что $x = z - h_0$.

Из рис. 3 следует, что экспериментальные данные, полученные с помощью РНМУ, хорошо ложатся на прямые в координатах уравнения (8). Коэффициенты корреляции во всех случаях близки к 1. Значения N_{tr}/N , $\ln b$ и $l+1$ приведены в

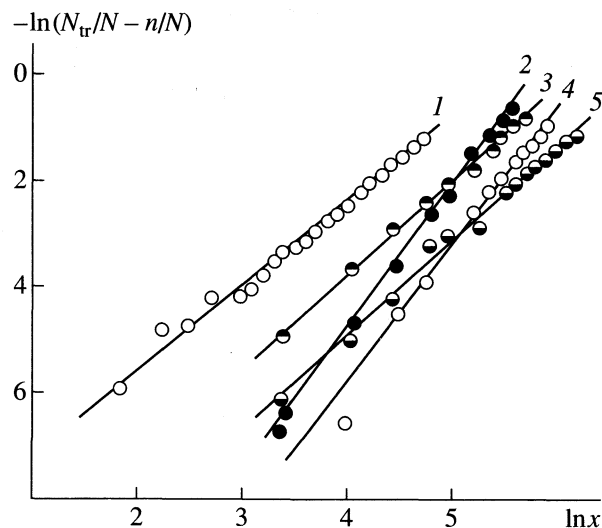


Рис. 3. Зависимости числа мономерных звеньев от расстояния до поверхности адсорбента в координатах уравнения (8) для полистирола, привитого к силикатной поверхности в толуоле при 21°C (1) и циклогексане при 14.6 (2), 21.4 (3), 31.5 (4) и 53.4°C (5).

Таблица 1. Значения $\ln b$, N_{tr}/N , l , h_0 для некоторых полимеров

Полимер	Растворитель	$M \times 10^{-3}$	$t, ^\circ\text{C}$	N_{tr}/N	$l + 1$	$-\ln b$	$h_0, \text{нм}$
Полистирол*	Толуол	105	21	0.177	1.52	8.17	<0.1
Полистирол*	Циклогексан	105	53.4	0.304	1.76	11.58	<0.1
Полистирол*	Циклогексан	105	31.5	0.379	2.52	15.09	<0.1
Полистирол*	Циклогексан	105	21.4	0.431	1.74	10.25	<0.1
Полистирол*	Циклогексан	105	14.6	0.567	2.61	14.40	<0.1
Полистирол**	Толуол	500	—	0.77	1.47	4.54	0.095
Полистирол**	Толуол	28.5	—	0.68	1.42	4.80	0.19
Полистирол**	Толуол	4	—	0.51	1.25	4.90	0.95
Полиэтиленоксид**	Вода	280	—	0.278	0.70	3.21	<0.1
Натриевая соль полистиролсульфоната***	0.5 н. NaCl	780	—	0.095	0.19	4.71	2.56
	1.0 н. NaCl	780	—	0.104	0.38	4.28	3.82

* Полистирол, привитой к силикатной поверхности.

** Адсорбция на кварцевой пластинке.

*** Адсорбция на полистирольном латексе.

табл. 1. Можно предположить, что зависимость $\ln b$ от l описывается выражением, близким по форме к выражению (4):

$$\ln b - l \ln(Nn_z) = A_b + B_b l. \quad (9)$$

Как видно из рис. 4, экспериментальные данные хорошо ложатся на прямую в координатах уравнения (9). Коэффициент корреляции равен 0.967, $A_b = -5.1 \pm 0.7$, $B_b = -12.6 \pm 1.1$. Сравнение величин B в уравнении (4) и B_b в уравнении (9) показывает, что $B_b = 2B$ в пределах ошибки эксперимента. Следовательно, в общем случае зависимость между b и l можно описать выражением:

$$b = \exp[-6.3(0.8 + 2l)](Nn_z)^l. \quad (10)$$

Из данных табл. 1 следует, что количество мономерных звеньев полимера, связанных с твердой

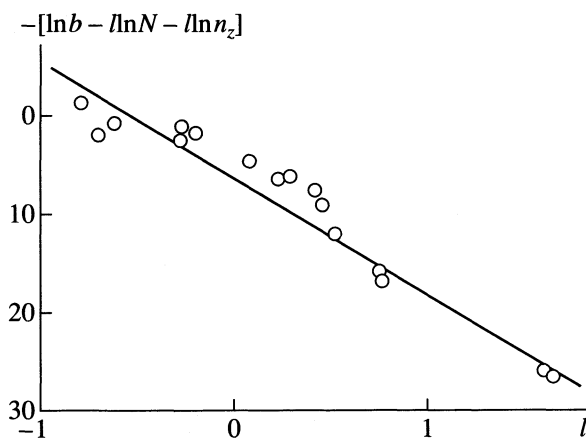


Рис. 4. Зависимость между $\ln b$ и l в координатах уравнения (9). Исходные данные приведены в табл. 1.

поверхностью (N_{tr}), увеличивается с ростом степени полимеризации макромолекулы. Исследование зависимости N_{tr} от длины цепи полимера и величины l показало, что наилучшим образом эта зависимость описывается выражением:

$$\ln N_{tr} - (l + 1) \ln N - l \ln n_z = A_n + B_n l. \quad (11)$$

Как следует из рис. 5, экспериментальные данные табл. 1 хорошо ложатся на прямую в координатах уравнения (11). Коэффициент корреляции составляет 0.985, $A_n = -0.9 \pm 0.3$, $B_n = -7.3 \pm 0.8$. Сравнение величин B , B_n , B_b показывает, что в пределах ошибки эксперимента $B = B_b/2 = B_n$, а $A_n = -A_b/B_b = A$.

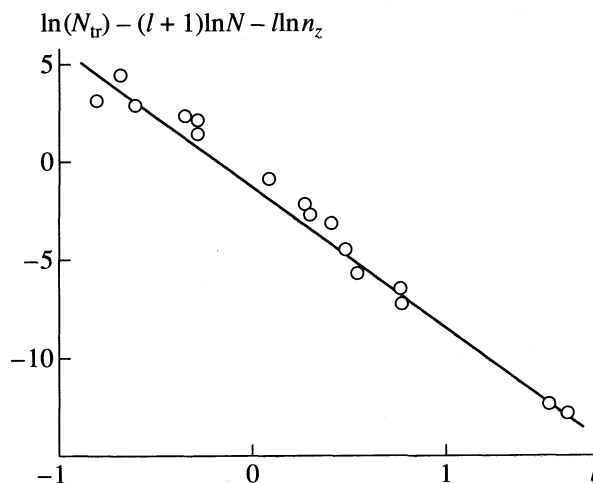


Рис. 5. Зависимость между числами мономерных звеньев полимера, связанных с поверхностью, от l в координатах уравнения (11). Исходные данные приведены в табл. 1.

Таблица 2. Значения K_t , K_d , α_t , α_d для полимеров различной природы

Полимер	Растворитель	t , °C	$\ln K_t$	α_t	$-\ln K_d$	α_d
Полиэтиленоксид*	Вода	23	-0.746	0.488	0.840	0.454
Полиэтиленоксид**	Вода	25	-0.980	0.579	0.941	0.375
Полистирол	Циклогексан	35	-0.362	0.454	1.226	0.447
Полистирол	Циклогексан	35	0.007	0.462	1.004	0.419
Полистирол	Циклогексан	40	0.395	0.429	0.724	0.410
Полистирол	Циклогексан	45	0.536	0.421	0.634	0.408
Полистирол	Толуол	35	1.780	0.319	0.623	0.486
Полистирол	CCl_4	35	0.462	0.437	1.080	0.502
Натриевая соль полистиролсульфоната***	0.5 н. NaCl	25	0.499	0.411	-0.236	0.459
	4.17 н. NaCl	25	0.329	0.462	-0.329	0.397

* Кварцевая пластинка.

** Полистирольный латекс.

*** Платиновая пластинка; полистирол – на хромовой пластинке.

Зависимость N_{tr} от длины цепи макромолекулы в первом приближении может быть описана формулой:

$$N_{tr} = \exp(-0.9 - 7.3l)N^{l+1}n_z^l \quad (12)$$

С учетом полученных данных выражение (7) можно записать в виде:

$$n = N^{l+1}n_z^l \{ \exp[A + Bl] - \exp[B(-A + 2l)] / [(l+1)x^{l+1}] \}. \quad (13)$$

Интегрирование уравнения (13) по всей длине цепи при начальном условии $n(x=h) = 0$, где h – высота адсорбционного слоя, и с учетом того, что $h \gg h_0$, приводит к выражению:

$$N = N^{l+1}n_z^l \{ h \exp[A + Bl] - \exp[B(-A + 2l)] / [(l+1)(l+2)] h^{l+2} \}. \quad (14)$$

Полагая в первом приближении, что $\exp[A + Bl] \gg \exp[B(-A + 2l)] / [(l+1)x^{l+1}]$, уравнение (14) можно преобразовать:

$$h = \exp(-A - Bl)(Nn_z)^{-l}. \quad (15)$$

Уравнение (15) не позволяет описать зависимость высоты адсорбционного слоя от длины цепи полимера. Однако путем замены постоянных A и B можно найти решение этой задачи. В частности, из выражения (15) следует, что толщина адсорбционного слоя пропорциональна длине цепи полимера в степени $-l$.

Экспериментальные данные по изменению толщины адсорбционного слоя и массы полимера, адсорбированного на единице площади по-

верхности адсорбента (Γ), полученные эллипсометрическим методом, показали, что

$$h = K_t N^{\alpha_t}, \quad (16)$$

$$d = K_d N^{\alpha_d}, \quad (17)$$

где d – диаметр площади поверхности адсорбента, блокированной одной макромолекулой, с учетом того, что эта площадка круглая; K_t , K_d , α_t , α_d – константы.

Величину площадки блокированной одной макромолекулой (s_b) и ее диаметра рассчитывали по формулам:

$$s_b = M / (\Gamma N_A), \quad d = 2(s_b / \pi)^{1/2} \quad (18)$$

для адсорбционно насыщенного слоя, соответствующего плато изотерм адсорбции полимера. Следует учитывать, что для адсорбционно ненасыщенных слоев константы в уравнениях (16), (17) существенно изменяются. Рассчитанные значения величин K_t , K_d , α_t , α_d для полимеров различной природы приведены в таблице 2.

Как видно из уравнений (15) и (16), $l = -\alpha_t$, а величина K_t является функцией n_z и l . Расчеты показали, что наилучшим образом экспериментальные данные описывает линейная зависимость

$$\ln K_t - l \ln n_z = A_t + B_t l. \quad (19)$$

Коэффициент корреляции прямой равен 0.943 (рис. 6), $A_t = -5.8 \pm 0.9$, $B_t = -13.3 \pm 1.8$. Сравнение величин A_b , B_b уравнения (9) и A_t , B_t уравнения (19) показывает, что их значения находятся в пределах ошибки эксперимента. Следовательно, толщина адсорбционного слоя может быть описана выражением:

$$h = \exp[-6.7(0.9 + 2l)]N^{-l}n_z^l. \quad (20)$$

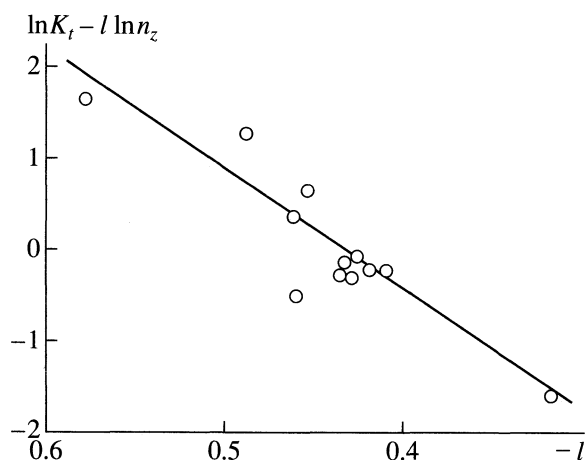


Рис. 6. Зависимость $\ln K_l$ от l в координатах уравнения (19). Исходные данные приведены в табл. 2.

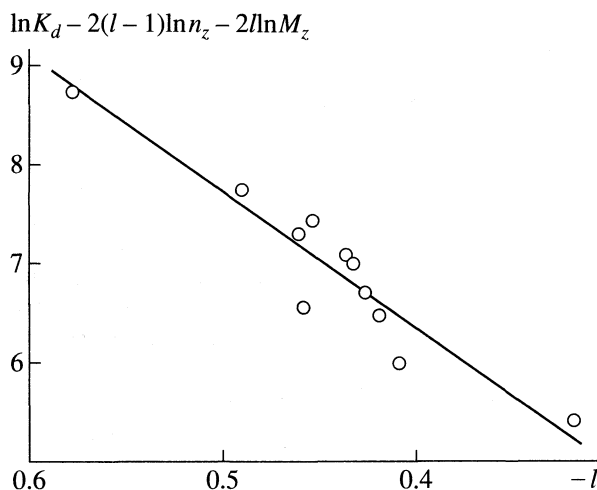


Рис. 7. Зависимость $\ln K_d$ от l в координатах уравнения (21). Исходные данные приведены в табл. 2.

Диаметр площадки, блокированной одной макромолекулой в насыщенном адсорбционном слое зависит не только от длины цепи полимера, но и от молекулярной массы звена полимера. Это, очевидно, обусловлено достаточно большой плотностью упаковки мономерных звеньев, связанных с поверхностью адсорбента. Расчеты показали, что зависимость K_d от l наилучшим образом может быть описана выражением:

$$\ln K_d - 2(l-1)\ln n_z - 2\ln M_z = A_d + B_d l. \quad (21)$$

Коэффициент корреляции прямой равен 0.928, $A_d = 0.9 \pm 0.6$, $B_d = -13.6 \pm 1.9$. Величина B_d близка к величинам B_b и B_l в уравнениях (9) и (19). Диаметр площадки, блокированной одной макромолекулой в насыщенном адсорбционном слое, может быть рассчитан по формуле:

$$d = \exp(0.9 - 2 \times 6.8l) N^{-l} n_z^{2(l-1)} M_z^{2l}. \quad (22)$$

Таким образом, объем макромолекулы в растворе, количество мономерных звеньев полимера связанных с поверхностью адсорбента, высота адсорбционного слоя и диаметр площадки, блокированной одной макромолекулой в насыщенном адсорбционном слое, в первом приближении могут быть рассчитаны по формулам:

$$v = \exp(B\alpha)(Nn_z)^{\alpha+1}, \quad (23)$$

$$N_{tr} = \exp(A + Bl)N^{l+1}n_z^l, \quad (24)$$

$$h = \exp[B(-A + 2l)]N^{-l}n_z^l, \quad (25)$$

$$d = \exp(-A + 2Bl)N^{-l}n_z^{2(l-1)}M_z^{2l}, \quad (26)$$

где $A = -0.9$, $B = -6.7$. Зависимость количества мономерных звеньев полимера от расстояния до поверхности адсорбента можно описать формулой:

$$n = \{ \exp[A + Bl] - \exp[B(-A + 2l)]/(l+1)x^{l+1} \} N^{l+1}n_z^l. \quad (27)$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kawaguchi M., Hagakawa K., Takahashi A. // *Macromolecules*. 1983. V. 16. P. 631.
2. Kawaguchi M., Takahashi A. // *Ibid.* 1983. V. 16. P. 1465.
3. Lee J.J., Fuller G.G. // *Ibid.* 1984. V. 17. P. 375.
4. Takahashi A., Kawaguchi M., Hirota H., Kato T. // *Ibid.* 1980. V. 13. P. 884.
5. Cosgrove T., Obey T.M., Vincent B.J. // *J. Colloid Interface Sci.* 1986. V. 111. P. 409.
6. Clarke C.J., Jones R.A.L., Edwards J.L. et al. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. P. 2041.
7. Cosgrove T., Heath T.G., Phipps J.S., Richardson R.M. // *Ibid.* 1991. V. 24. P. 94.
8. Парфум Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1986. 488 с.
9. Fleer G.J., van Male J. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 825.
10. de Gennes P.G. // *Ibid.* 1981. V. 14. P. 1637.
11. de Gennes P.G., Pincus P. // *J. Phys. (Paris)*. 1983. P. 241.
12. Maklavic S.J., Woodward C.E., Jonsson B., Akesson T. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. P. 4149.
13. Bawn C.E.H., Freeman R.F.J., Kamaliddin A.R. // *Trans. Faraday Soc.* 1950. V. 46. P. 1107.
14. Krevelen D.W., van Hoftijzer P.J. // *J. Apply Polymer Sci.* 1966. V. 10. P. 1331.
15. Krevelen D.W., van Hoftijzer P.J. // *Ibid.* 1967. V. 11. P. 1107.
16. Рафигов С.Р., Будков В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
17. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972. Т. 1–3.
18. Kawaguchi M., Takahashi A. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1992. V. 37. P. 219.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.18.048

ПОВЕДЕНИЕ АДсорбированной МАКРОМОЛЕКУЛЫ МЕЖДУ ДВУМЯ ТВЕРДЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

© 2002 г. В. Н. Кисленко

Национальный университет "Львовская политехника", Украина

Поступила в редакцию 16.04.2001 г.

Предложена математическая модель поведения макромолекулы, адсорбированной из раствора, между двумя твердыми поверхностями при их сжатии и растяжении. Модель позволяет рассчитать изменение количества мономерных звеньев полимера с расстоянием до твердой поверхности в зависимости от расстояния между двумя поверхностями, количество мономерных звеньев, связанных с поверхностью, и зависимость силы приложенной к твердым пластинкам от расстояния между ними. Показано, что предложенная модель хорошо описывает экспериментальные данные.

Исследование зависимости между силами, действующими на пластинки, покрытые адсорбированным из раствора полимером, и расстоянием между ними при сжатии или растяжении позволяет получать дополнительную информацию о состоянии адсорбированной на них макромолекулы. Экспериментальные данные показывают два типа поведения адсорбированных макромолекул между двумя пластинками. Если пластинки практически полностью покрыты адсорбированным полимером или степень их адсорбционной насыщенности достаточно высока, то при сближении пластинок между ними наблюдаются только силы отталкивания [1–3].

Силы притяжения между двумя пластинками возникают когда степень насыщения полимером твердой поверхности не достаточно высока и существует большое количество свободных центров адсорбции [4–7]. Силы притяжения обычно действуют на расстояниях между двумя пластинками от двух гидродинамических диаметров макромолекулы до 10–20 нм. При более малых расстояниях наблюдаются только силы отталкивания. В некоторых случаях силы отталкивания наблюдаются на расстояниях между двумя пластинками, равных четырем–шести гидродинамическим диаметрам макромолекулы [8, 9]. Это можно объяснить адсорбцией агрегатов макромолекул на пластинки из растворителей.

Силы, действующие на пластинки с адсорбированным на них полимером зависят от концентрации мономерных звеньев полимера в пространстве между ними. Распределение мономерных звеньев полимера в адсорбционном слое может быть описано выражением [10]:

$$n = N_{tr} - bz^{l+1}, \quad (1)$$

$$\text{где } N_{tr} = \exp(A + Bl)N^{l+1}n_z^l,$$

$$b = \exp[B(-A + 2l)]/(l+1)N^{l+1}n_z^l,$$

N_{tr} – число мономерных звеньев полимера, связанных с адсорбентом, N – степень полимеризации макромолекулы, n_z – число атомов мономерного звена в основной цепи полимера, z – расстояние от поверхности адсорбента, l – постоянная, зависящая от состояния макромолекулы в адсорбционном слое, A , B – константы.

Концентрация мономерных звеньев макромолекулы равна нулю на расстоянии от поверхности адсорбента равном толщине адсорбционного слоя (h). Силы, действующие на пластинки равны нулю если расстояние между пластинками (D_0) больше или равно $2h$. Такое предположение согласуется с экспериментальными данными по исследованию коэффициента рефракции раствора полимера между пластинками при уменьшении расстояния между ними [11, 12].

Средняя концентрация мономерных звеньев полимера, адсорбированного между двумя пластинками, изменяется в соответствии с выражением:

$$c_{mp} = m_p/SD - m_p/SD_0, \quad (2)$$

где m_p – масса полимера адсорбированного на пластинке, S – площадь поверхности пластинки, D – расстояние между пластинками.

Величина m_p/SD_0 соответствует средней концентрации полимера в адсорбционном слое, когда расстояние между пластинками равно или больше D_0 . В этом случае пространство между пластинками с адсорбированным на них полимером заполнено чистым растворителем и коэффициент рефракции системы равен коэффициенту рефракции чистого растворителя.

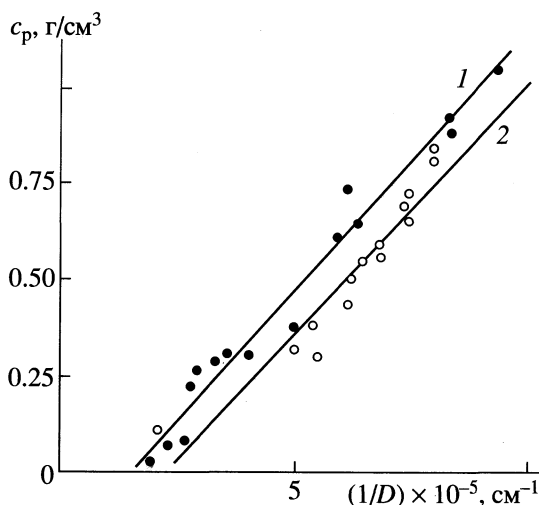


Рис. 1. Зависимости между средней концентрацией полимера в адсорбционном слое и расстоянием между пластинками для полиэтиленоксида с молекулярной массой 4×10^4 , адсорбированного из водного раствора KNO_3 (1), и полистирола с молекулярной массой 6×10^5 , адсорбированного из циклогексана (2), на поверхности слюды. Экспериментальные данные взяты из [11, 12].

Коэффициент рефракции раствора полимера может быть рассчитан по формуле

$$n = n_p c_{mp} + n_s c_{ms}, \quad (3)$$

где n_p и n_s – коэффициенты рефракции чистого полимера и чистого растворителя, c_{mp} и c_{ms} – молярные концентрации полимера, в расчете на мономерное звено и растворителя соответственно.

С другой стороны, в первом приближении можно полагать, что

$$c_{ms} M_s / d_s + c_{mp} M_z / d_p = 1, \quad (4)$$

где M_s и M_z – молекулярная масса растворителя и мономерного звена полимера, d_s и d_p – плотность чистого растворителя и полимера соответственно. Из (2)–(4) получена зависимость средней концентрации полимера между двумя пластинками и расстоянием между ними:

$$\begin{aligned} (n - n_s d_s / M_s) / [n_p - n_s M_z d_s / (M_s d_p)] = \\ = (m_p / S)(1/D) - m_p / S D_0. \end{aligned} \quad (5)$$

Как видно из рис. 1, зависимость средней концентрации полимера от расстояния между пластинками для полиэтиленоксида и полистирола, адсорбированных на поверхности слюды из 0.1 M раствора KNO_3 в воде и циклогексана соответственно, описывается прямыми в координатах (5). Коэффициенты корреляции равны 0.978 и 0.923 для полиэтиленоксида и полистирола соответственно. Масса полимера, адсорбированного на единице поверхности адсорбента, рассчитанная по

тангенсу угла наклона прямой, равна $(6.5 \pm 0.8) \times 10^{-7}$ и $(6.7 \pm 0.3) \times 10^{-7}$ г/см², а высота адсорбционного слоя, найденная по отсечению на оси абсцисс – 33 и 21 нм для полиэтиленоксида и полистирола соответственно. Значение D_0 , полученное из экспериментальных данных по изменению силы, действующей на пластинки, от расстояния между ними ≈ 70 и 50 нм для этих полимеров, что близко к удвоенной высоте адсорбционного слоя.

Интегрирование (1) по всей длине макромолекулы приводит к уравнению:

$$N = \int_0^h (N - b z^{l+1}) dz. \quad (6)$$

Если молекулярная масса полимера и толщина адсорбционного слоя известны, то (6) позволяет найти значения величин $l = l_f$ и числа мономерных звеньев адсорбированной макромолекулы, связанных с поверхностью адсорбента (N_{tr}). Для полистирола с молекулярной массой 6×10^5 , адсорбированного на поверхности слюды из циклогексана $l_f = -0.432$, $N_{tr} = N_{trf} = 780$.

Зависимость изменения количества мономерных звеньев полимера (n) от расстояния до поверхности адсорбента (z) при расстоянии между двумя пластинками (D) с адсорбированным на них полимером, которое не превышает $2h$, может быть описана выражением:

$$n = N_{tr} - b(z^{l+1} + (D - z)^{l+1} - D^{l+1}). \quad (7)$$

Если полимер адсорбирован на обеих пластинках, то интегрирование (7) по всей длине цепи приводит к уравнению:

$$2N = \int_0^D \{N_{tr} - b(z^{l+1} + (D - z)^{l+1} - D^{l+1})\} dz. \quad (8)$$

Выражение (8) позволяет рассчитать итерационным методом величины l и N_{tr} в зависимости от расстояния между пластинками. Как видно из рис. 2 (кривая 2), увеличение расстояния между пластинками приводит к снижению величины l , которая достигает минимума при расстоянии между пластинками близком к $2h$. Следует отметить, что сила действующая на пластинки на этом расстоянии практически равна нулю (рис. 2, кривая 1).

Количество мономерных звеньев макромолекулы, связанных с поверхностью пластинки (N_{tr}) постоянно, когда расстояние между пластинками превышает $2h$ (рис. 3, кривая 1). Уменьшение этого расстояния приводит к росту величины N_{tr} . Интересно отметить, что на кривой зависимости силы, приложенной к пластинкам, от расстояния между ними существует две точки, в которых $F = 0$ и которым отвечают различные значения N_{tr} ($N_{tr2} = 840$ при $D = 17$ нм и $N_{tr} = 690$ при $D > 42$ нм).

Это свидетельствует в пользу того, что адсорбционные слои полимера на пластинках адсорбционно ненасыщены. Последнее подтверждается ходом кривой зависимости силы, приложенной к пластинкам, от расстояния между ними: при уменьшении этого расстояния от 50 до 17 нм пластинки с адсорбированным на них полимером притягиваются между собой за счет сил адсорбции (рис. 2, кривая 1). Дальнейшее уменьшение расстояния между ними приводит к увеличению сил отталкивания.

Степень адсорбционной насыщенности поверхности адсорбента может быть рассчитана по формуле:

$$CA = N_{\text{тр}}/N_{\text{тр.}} \quad (9)$$

Для полистирола, адсорбированного на поверхности слюды из циклогексана в условиях проведенного эксперимента, она равна 0.93. Представляет интерес выяснить влияние расстояния между пластинками в процессе сжатия или растяжения на количество мономерных звеньев полимера на расстоянии равном $D/2$. Его можно рассчитать по (10) полученной из (7)

$$N_s = N_{\text{тр}} - b\{2(D/2)^{l+1} - D^{l+1}\}. \quad (10)$$

Как видно из рис. 3 (кривая 2), увеличение расстояния между пластинками с адсорбированным на них полимером приводит к снижению количества мономерных звеньев полимера на расстоянии, равном половине расстояния между ними, практически до нуля. Если расстояние между пластинками достаточно мало, $N_s = N_{\text{тр}}$, т.е. концентрация мономерных звеньев практически не зависит от расстояния до поверхности адсорбента. Следует отметить, что при расстоянии между пластинками равном $2h$ величина N_s достаточно велика.

Очевидно, адсорбционные силы, действующие на макромолекулу со стороны двух пластинок, способствуют ее растяжению вдоль оси между пластинками. Об этом также свидетельствует более низкое значение $N_{\text{тр}} = 690$ для макромолекулы между двумя пластинками по сравнению с величиной $N_{\text{тр}} = 780$ для макромолекулы, адсорбированной на одной пластинке.

Исследование зависимости между l и приложенной к пластинкам силой (F) показало, что эта зависимость линейна как для сил отталкивания, так и для сил притяжения между пластинками (рис. 4). Можно предположить, что l пропорциональна давлению, которое оказывает адсорбционный слой при сжатии или растяжении на пластинки

$$l = l_0 + a_0 F/S, \quad (11)$$

где l_0 и a_0 – постоянные, S – площадь поверхности пластинок.

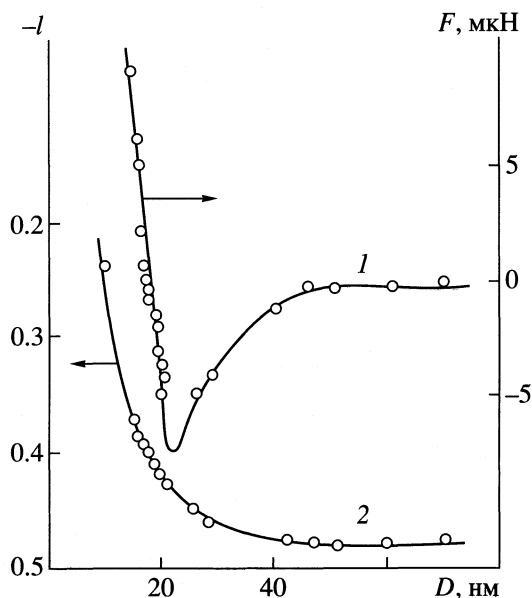


Рис. 2. Зависимости между силой, приложенной к пластинкам (1), l (2) и расстоянием между пластинками для макромолекулы полистирола, адсорбированной на поверхности слюды из циклогексана. Точки – экспериментальные данные [11], теоретическая кривая (1) рассчитана по (8) и (13).

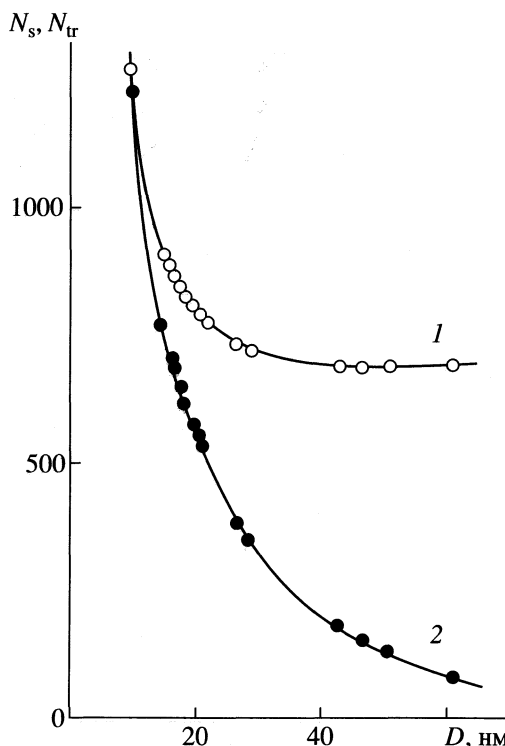


Рис. 3. Зависимости между числом мономерных звеньев полистирола, связанных с поверхностью адсорбента (1), количеством мономерных звеньев полимера на расстоянии $D/2$ между пластинками (2) и расстоянием между пластинками для полистирола с молекулярной массой 6×10^5 , адсорбированного на поверхности слюды из циклогексана.

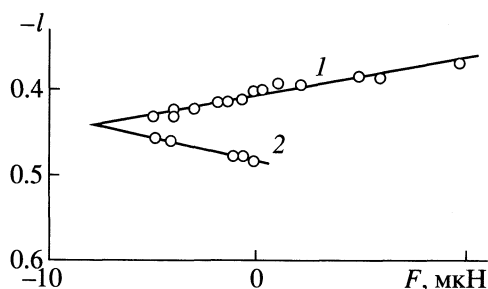


Рис. 4. Зависимости l от приложенной к пластинкам силы для сил отталкивания (1) и притяжения (2) для полистирола с молекулярной массой 6×10^5 , адсорбированного на поверхности слюды.

Как видно из рис. 4, зависимость l от значения силы отталкивания (кривая 1) и силы притяжения (кривая 2) описывается прямыми в координатах (11). Коэффициенты корреляции прямых соответственно равны 0.964 и 0.992. Величина a_0/S равна $(4.5 \pm 0.5) \times 10^{-3} \text{ мкН}^{-1}$ для сил отталкивания и $-(5.2 \pm 0.8) \times 10^{-3} \text{ мкН}^{-1}$ для сил притяжения. Величина l_0 равна -0.407 ± 0.004 и -0.484 ± 0.006 для

Значения l_0 , a_0/S для различных полимеров и условий проведения эксперимента (I – сжатие, II – растяжение)

$M \times 10^{-3}$	$t, ^\circ\text{C}$	$c, \text{ г/л}$	Режим	$-l_0$	$(a_0/S) \times 10^5, \text{ мкН}^{-1}$
Полистирол/циклогексан					
600	24	10^{-3}	I	0.407*	45*
				0.484**	-52**
Полистирол/смесь гептан/толуол					
300 ^a	22	10^{-6}	I	0.468	15
300 ^b	22	10^{-6}	I	0.113	50
300 ^b	22	10^{-6}	I	0.167	34
300 ^b	22	10^{-6}	II	0.005	28
300 ^г	22	10^{-6}	I	0.090	14
Полиэтиленоксид/0.1 М KNO_3 в воде					
40	20	0.15	I	0.531	67
40	20	0.15	II	0.494	69
160	20	0.15	I	0.495	48
160	20	0.15	II	0.465	48
Этилгидроксиэтилцеллюлоза/вода					
250	55	10^{-3}	I	0.505	7.2
250	44	1	I	0.468	4.9
250	44	10^{-3}	I	0.513	2.0
250	25	1	I	0.513	2.0
250	25	10^{-3}	I	0.513	1.2

Обозначения: * и ** – расстояние между пластинками 9–20 и 20–60 нм соответственно; смесь гептан/толуол: ^a – 40/60, ^b и ^г – 50/50 через 1.5 и 16 ч после начала адсорбции соответственно, ^г – 63/37.

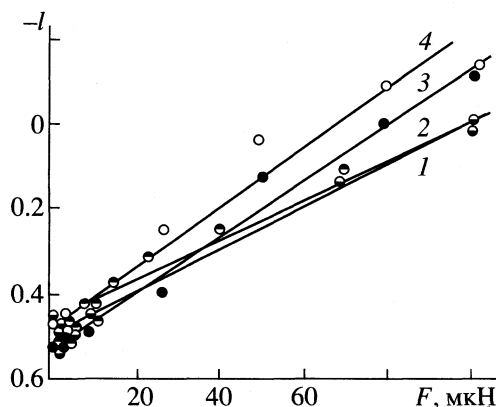


Рис. 5. Зависимости между l и F для полиэтиленоксида с молекулярной массой 4×10^4 (1, 2) и 16×10^5 (3, 4), адсорбированного на поверхности слюды из 0.1 М водного раствора KNO_3 , в цикле сжатия (1, 3) и растяжения (2, 4). Экспериментальные данные взяты из [12].

сил отталкивания и притяжения соответственно. Численное значение величины a_0/S близко, в пределах ошибки эксперимента, для сил притяжения и отталкивания, с тем условием, что ее знак меняется на противоположный с изменением направления силы. Как видно из рис. 4, в точке минимума приложенной силы ($F_{\min} = 8 \text{ мкН}$) прямые пересекаются, при этом значение $l_{\min} = -0.445$ и близко к значению $l_f = -0.432$ макромолекулы адсорбированной на одной пластинке. Таким образом, в общем случае выражение зависимости l от F можно записать в виде:

$$l = l_{\min} \pm (a_0/S) (F - F_{\min}). \quad (12)$$

Сила приложенная к пластинкам при изменении расстояния между ними может быть рассчитана по (8) и (13), полученному из (12)

$$F = \delta(l_{\min} + l)/(a_0/S) + F_{\min}, \quad (13)$$

где δ – коэффициент Кронекера, $\delta = 1$ при $l > l_{\min}$ и $\delta = -1$ при $l < l_{\min}$.

Результаты расчетов приведены на рис. 2 для полистирола адсорбированного на поверхности слюды из циклогексана. Как видно из рисунка, теоретическая кривая хорошо описывает экспериментальные данные.

Рисунок 5 демонстрирует зависимость между l и F в цикле сжатия (кривые 1, 3) и растяжения (кривые 2, 4) адсорбционно насыщенного слоя полиэтиленоксида адсорбированного на поверхности слюды из 0.1 М водного раствора KNO_3 . Коэффициент корреляции прямых во всех случаях выше 0.98. Полученные значения a_0/S и l_0 приведены в таблице. Как видно из данных таблицы, величины l_0 достаточно близки во всех случаях. В то же время величины a_0/S близки в циклах растяжения/сжатия для полимера с одной молекуляр-

ной массой, но значительно отличаются для полиэтиленоксида с различной молекулярной массой.

Данные таблицы показывают влияние природы полимера, растворителя и условий проведения эксперимента на величины l_0 и a_0/S . Величина l_0 , в основном, зависит от качества растворителя и природы полимера; a_0/S – от площади поверхности пластинок с адсорбированным на них полимером, которая меняется от эксперимента к эксперименту. Поэтому сравнение этих данных в различных сериях экспериментов не представляется возможным. Однако необходимо отметить, что эта величина может меняться при проведении эксперимента в нестационарных условиях, т.е. когда макромолекула не достигла равновесного конформационного состояния при изменении расстояния между пластинками. В этом случае может также нарушаться линейность (11).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klein J., Luckham P.F. // *Macromolecules*. 1984. V. 17. P. 1041.
2. Klein J., Luckham P.F. // *Ibid*. 1986. V. 19. P. 552.
3. Klein J., Luckham P.F. // *J. Colloid Interface Sci.* 1991. V. 141. P. 593.
4. Klein J. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 1983. V. 79. P. 99.
5. Israelachvili J.N., Tirrell M., Klein J., Almog Y. // *Macromolecules*. 1984. V. 17. P. 204.
6. Hu H.W., Alsten J.V., Granick S. // *Langmuir*. 1989. V. 5. P. 270.
7. Hu H.W., Granick S. // *Macromolecule*. 1990. V. 23. P. 613.
8. Marra J., Hair M. // *J. Colloid Interface Sci.* 1988. V. 125. P. 552.
9. Israelachvili J.N., Tandon R.K., White L.R. // *Ibid*. 1980. V. 78. P. 430.
10. Кисленко В.Н. // *Журн. физ. химии*. 2002. Т. 76. № 3.
11. Klein J. // *Nature*. 1980. № 228. P. 248.
12. Klein J., Luckman P. // *Ibid*. 1982. № 300. P. 429.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 54.027

ТИПЫ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА И ДИФфуЗИЯ КИСЛОРОДА В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

© 2002 г. А. Н. Езин, Э. Х. Курумчин, В. И. Цидильковский, Г. К. Вдовин

*Российская академия наук, Уральское отделение,
Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург
E-mail: anesin@ihte.uran.ru*

Поступила в редакцию 29.05.2001 г.

Исследован изотопный обмен кислорода между плотной керамикой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и газовой фазой в условиях химического равновесия ВТСП-оксид–газ при 870–950 К и давлениях кислорода 350–1250 Па. С помощью разработанного авторами ранее теоретического подхода определены коэффициент диффузии изотопов в объеме и скорости различных типов обмена кислорода на поверхности в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в газе. Показано, что в условиях эксперимента скорости всех трех, кинетически различимых, типов обмена соизмеримы. Подтвержден сделанный ранее вывод о существовании стадии быстрого переноса кислорода в обр-це, предшествующей диффузии в объеме.

Интерес к процессам переноса кислорода в ВТСП-оксиде $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и обмена на его поверхности обусловлен их ролью в синтезе, старении, формировании микрораспределения кислорода внутри образца и в других явлениях, ответственных за свойства и функционирование $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в качестве ВТСП [1]. Кроме того, достаточно высокая кислородная подвижность в оксидах семейства $\text{MBaCu}_2\text{O}_{7-x}$ (М – редкоземельный элемент) позволяет рассматривать их как потенциальные электродные материалы [2].

Значительная часть экспериментов по определению скорости обмена кислорода между $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и газом выполнена в существенно неравновесных условиях. Мало работ, в которых определялись бы одновременно константа скорости обмена и коэффициент диффузии, а также их зависимости от температуры и парциального давления кислорода в условиях равновесия ВТСП-оксид–газ [1]. Скорость обмена R в условиях равновесия, насколько нам известно, определялась лишь в [1, 3–6]. В [3] ее значение получено методом ВИМС при $p = 10^5$ Па для двух значений температуры, а в [4] величина R определена методом изотопного обмена при $550 \leq T \leq 770$ К и $4 \leq p \leq 16$ кПа. Коэффициент диффузии в [4] оценивался лишь при одной температуре. В [6] нами определены величины R и D в интервалах температур 870–950 К и давлений 350–1250 Па методом изотопного обмена с анализом газовой фазы при условии строгого соблюдения равновесия в системе оксид–газ.

Некоторые работы посвящены исследованию механизмов обмена кислорода на поверхности $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [4–6]. В [5] нами предложен подход, позволяющий определять из экспериментальных

зависимостей концентраций различных изотопных молекул в газе от времени (кинетические зависимости) как коэффициент диффузии, так и скорости различных типов обмена на поверхности. С помощью этого подхода в [7] исследованы обмен и диффузия кислорода в $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$.

В данной работе с помощью метода, подробно изложенного в [5] определены скорости различных типов обмена кислорода на поверхности и коэффициент диффузии изотопа кислорода в объеме $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый образец представлял собой плоскопараллельную пластину весом 0.37 г, площадью поверхности 1.01 см², плотностью 95% от теоретической, равной 6.39 г/см³. Рентгеновский фазовый анализ, выполненный при помощи дифрактометра ДРОН-2.0 в CuK_α -излучении, показал, что в пределах разрешения метода образец был однофазным. Изменений в его составе после проведения опытов не обнаружено.

В условиях опытов ($870 \leq T \leq 950$ К, $350 \leq p \leq 1250$ Па), проведенных при химическом равновесии в системе оксид–газ, согласно p – T – x -диаграмме $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [8], образец находился в тетрагональной модификации. В соответствии с p – T – x -диаграммой, при изменении температуры в указанных пределах ($p = 665$ Па) содержание кислорода меняется от 6.4 до 6.28, а при изменении давления (870 К) – от 6.37 до 6.45.

Методом изотопного обмена с анализом газовой фазы определяли зависимости концентраций изотопных молекул $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, соот-

ветственно, $c_{36}(t)$, $c_{34}(t)$, $c_{32}(t)$ в газовой фазе от времени обмена t . Измерения проводили в статической циркуляционной установке. Изменение изотопного состава газа контролировали с помощью масс-спектрометра МИ-1330. Образец в реакционном контуре выдерживали в течение 12–100 ч при требуемых T и p до установления химического равновесия в системе оксид–газ. Более подробно методика приготовления образца и условия проведения экспериментов описаны в [6, 9, 10].

Обработка экспериментальных данных выполнялась в рамках подхода, предложенного в [5]. Коротко его суть сводится к следующему. Согласно теории изотопного обмена [11–13] в исследуемой системе может существовать три кинетически различных типа обмена. Обмен по первому типу происходит без непосредственного участия атомов кислорода поверхности оксида, по второму – с заменой в молекуле кислорода одного атома на атом кислорода поверхности оксида, по третьему – с заменой в молекуле кислорода обоих атомов на атомы кислорода поверхности. Однако разработанная в [11–13] модель не учитывает конечную скорость диффузии кислорода в обменивающемся с газовой фазой оксиде. Это сделано нами в [5] и для кинетических зависимостей концентраций молекул $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ в газовой фазе получены следующие уравнения:

$$c_{34}(t) = 2\alpha(1 - \alpha) - y, \quad (1a)$$

$$c_{32}(t) = (1 - \alpha)^2 + y/2, \quad (1b)$$

$$c_{36}(t) = \alpha^2 + y/2, \quad (1в)$$

$$y(t) = y_0 \exp\left[-\frac{S}{M_g} K t\right] + \frac{8K_3 M_g}{H^2} (\alpha_0 - \alpha_v^0)^2 \frac{D^2}{l^4} \times \\ \times \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \beta_{v_n}^2 \beta_{v_m}^2 B_{v_n}^{-1} B_{v_m}^{-1} \left[\frac{SK}{M_g} - l^2 D (\beta_{v_n}^2 + \beta_{v_m}^2) \right]^{-1} \times (2) \\ \times \left[\exp[-l^2 D (\beta_{v_n}^2 + \beta_{v_m}^2) t] - \exp\left[-\frac{S}{M_g} K t\right] \right], \\ \alpha(t) = \alpha_{\infty} + (\alpha_0 - \alpha_v^0) \sum_{n=1}^{\infty} B_{v_n}^{-1} \exp[-l^2 D \beta_{v_n}^2 t]. \quad (3)$$

где $K = K_1 + K_2 + K_3$, $H = K_2 + 2K_3$; K_i ($i = 1-3$) – скорость i -типа обмена, т.е. полное число молекул кислорода любого изотопного состава, обменивающихся атомами в единицу времени на единице поверхности по типу i ; D – коэффициент диффузии изотопа кислорода в образце; M_g – число молекул кислорода в газовой фазе; l – полутолщина пластины; S – площадь поверхности образца; α_0 и α_v^0 – доли изотопа ^{18}O в газовой фазе и образце, соответственно, в начальный момент времени;

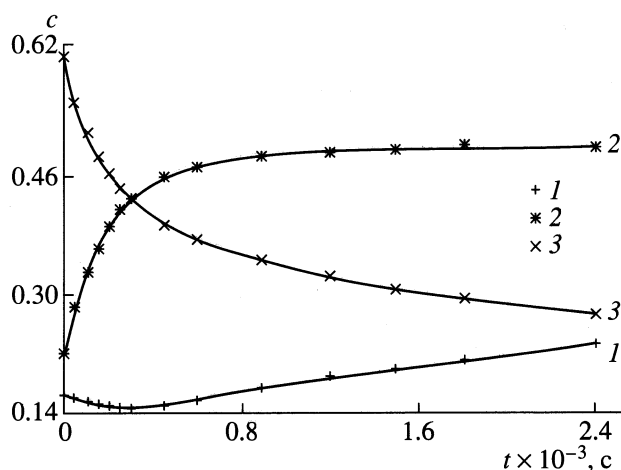


Рис. 1. Зависимости долей различных по изотопному составу молекул кислорода в газе (c) от времени при 947 К и 665 Па; экспериментальные точки для молекул $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ (1), $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (2), $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ (3), сплошные линии рассчитаны в рамках модели; $\sigma = 1.39 \times 10^{-3}$.

$\alpha(t)$ – зависимость доли изотопа ^{18}O в газовой фазе от времени обмена; определение коэффициентов α_{v_n} , β_{v_n} , и других параметров приведено в [5].

Подбор параметров D , K_i ($i = 1-3$) выполнялся для каждого эксперимента с помощью разработанного нами программного обеспечения так, чтобы среднеквадратическое отклонение σ теоретических зависимостей $c_{32}(t)$, $c_{34}(t)$, $c_{36}(t)$ от экспериментальных было минимальным.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные кинетические зависимости концентраций изотопных молекул $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ в газовой фазе от времени обмена t были получены для $p_{\text{O}_2} = 665$ Па в интервале 870–950 К и для $T = 870$ К в интервале давлений 350–1250 Па. На рис. 1 приведены экспериментальные и расчетные значения концентраций молекул различного изотопного состава в газовой фазе как функции времени для эксперимента, выполненного при $T = 947$ К и $p_{\text{O}_2} = 665$ Па. На протяжении всего времени эксперимента доли изотопов $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ растут, причем больший рост наблюдается для формы $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (рис. 1); такое поведение $c_{34}(t)$ свидетельствует о протекании в системе обмена первого типа. Теоретические зависимости полностью описывают все особенности поведения эксперимента.

Результаты подбора параметров модели показали, что в обмене кислорода на поверхности $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ участвуют все три типа обмена. Так как одновременно определяется достаточно

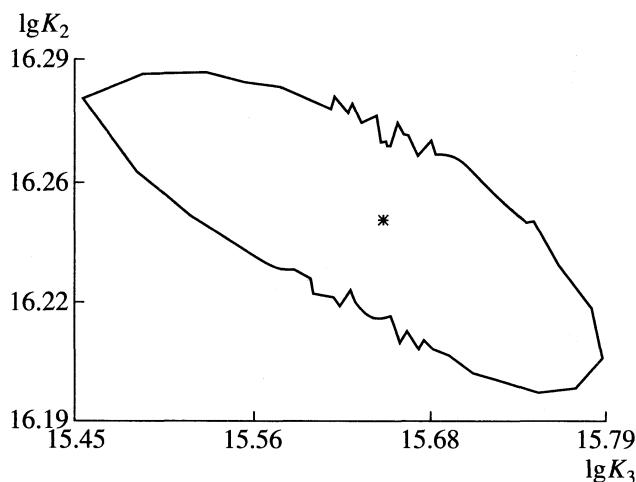


Рис. 2. Координатное сечение изоповерхности ошибок в определении параметров K_1, K_2, K_3, D . Точкам, лежащим в области, ограниченной кривой, отвечают значения K_2 и K_3 (молек. $O_2/(cm^2 \text{ с})$), для которых $\sigma < 2 \times 10^{-3}$; точка – значения K_2 и K_3 , соответствующие минимуму σ .

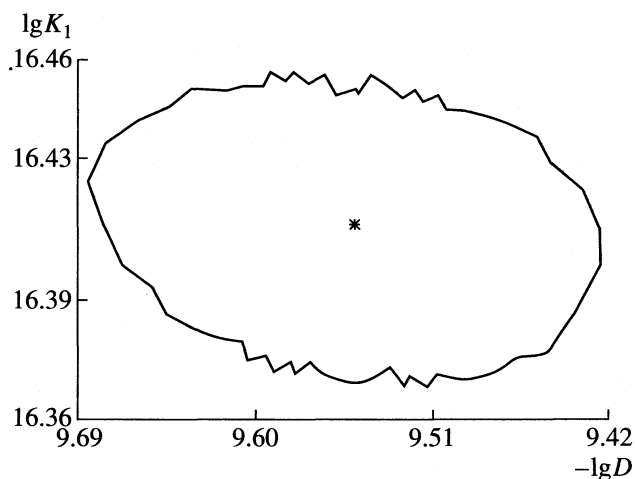


Рис. 3. Координатное сечение изоповерхности ошибок в определении параметров K_1, K_2, K_3, D . Точкам, лежащим в области, ограниченной кривой, отвечают значения K_1 (молек. $O_2/(cm^2 \text{ с})$) и D (cm^2/c), для которых $\sigma < 2 \times 10^{-3}$; точка – значения K_1 и D , соответствующие минимуму σ .

большое число параметров, то особое значение приобретает исследование точности их определения и корреляций между ними. Для оценки точности определения коэффициентов диффузии и скоростей обмена для каждого эксперимента были построены координатные сечения изоповерхности ошибок через точку, полученную при регрессии. В качестве примера для одного из экспериментов (878 К, 665 Па) на рис. 2, 3 представлены два координатных сечения изоповерхности ошибок, отвечающих $\sigma = 0.002$ (такова ошибка эксперимента в определении доли изотопов в газовой фазе). Анализ всех координатных сечений изоповерхности ошибок для всех экспериментов показал, что погрешность определения логарифма скорости обмена K_1 при фиксированных значениях остальных параметров не превышает ± 0.05 ; $K_2 - \pm 0.04$; $K_3 - \pm 0.25$ и $D - \pm 0.15$. Отметим, что в исследованном температурном интервале точность определения скорости обмена третьего типа падает с увеличением температуры, а диффузии, наоборот, растет.

Зависимости скоростей обмена и диффузии кислорода от температуры при $p_{O_2} = 665$ Па в интервале $870 \leq T \leq 950$ К аппроксимируются следующими аррениусовскими зависимостями (K , молек. $O_2/(cm^2 \text{ с})$):

$$K_1 = 8.57 \times 10^{32} \exp[-2.9 \text{ эВ}/kT],$$

$$K_2 = 8.58 \times 10^{26} \exp[-1.86 \text{ эВ}/kT],$$

$$K_3 = 4.38 \times 10^{21} \exp[-1.05 \text{ эВ}/kT],$$

$$D \approx 9.0 \times 10^{-4} \exp\left[-\frac{1.15 \text{ эВ}}{kT}\right] \text{ см}^2/\text{с},$$

$$R \approx 4.1 \times 10^{25} \exp\left[-\frac{1.65 \text{ эВ}}{kT}\right] \text{ молек. } O_2/(cm^2 \text{ с}).$$

Зависимости скоростей обмена и диффузии от давления кислорода при 870 К в интервале давлений $350 \leq p_{O_2} \leq 1250$ Па аппроксимируются степенными функциями:

$$K_1 \approx 1.47 \times 10^{12} p_{O_2}^{1.39},$$

$$K_2 \approx 2.28 \times 10^{14} p_{O_2}^{0.64},$$

$$K_3 \approx 2.23 \times 10^{13} p_{O_2}^{0.79},$$

$$D \approx 1.4 \times 10^{-9} p_{O_2}^{-0.34} \text{ см}^2/\text{с},$$

$$R \approx 1.1 \times 10^{14} p_{O_2}^{0.71} \text{ молек. } O_2/(cm^2 \text{ с}).$$

Все приведенные зависимости кроме $R(T)$, $R(p)$ представлены на рис. 4, 5. Здесь $R \equiv K_2/2 + K_3$ – скорость гетерообмена. Полученные в результате подбора по настоящей модели значения коэффициентов диффузии D , а также вычисленные по скоростям K_2 и K_3 значения скоростей гетерообмена R в точности совпали с соответствующими значениями, полученными ранее из анализа кинетических зависимостей $\alpha(t)$ [5, 6]. Данное совпадение следует расценивать, очевидно, как хорошую внутреннюю согласованность модели.

Ранее [6] для определения скорости обмена R и коэффициента диффузии изотопа кислорода ^{18}O из экспериментальной зависимости $\alpha(t)$ нами была использована известная модель Клира и др. [14]. Однако оказалось, что этой моделью не удается удовлетворительно описать кривую $\alpha(t)$ во всем диапазоне времен: начальные участки кривых $\alpha(t)$ описываются с погрешностью заметно превышающей (более, чем в полтора раза) экспериментальную ошибку (составляющую 2×10^{-3}) и возрастающей с ростом температуры. Чтобы добиться удовлетворительного описания кинетической кривой $\alpha(t)$ во всем диапазоне значений t , было предположено, что между процессами обмена на поверхности и диффузией кислорода в объеме $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ имеет место промежуточная стадия, на которой перенос кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ осуществляется с иной скоростью, чем при диффузии в объеме. Такая ситуация, в частности, реализуется, если скорость переноса кислорода в приповерхностных слоях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ отличается от объемной.

Промежуточная стадия может быть обусловлена и диффузией по границам зерен. Чтобы проверить это предположение, обработка экспериментальных зависимостей $\alpha(t)$ была выполнена в рамках двухслойной модели [5, 6]. Было показано, что наилучшее согласие с экспериментом достигается, если принять, что величина приповерхностной области с коэффициентом диффузии отличающимся от объемного составляет $\sim 10^4$ монослоев, а сам коэффициент диффузии в приповерхностной области, по крайней мере, на 1.5–2 порядка величины выше, чем в объеме и более точно не может быть оценен.

В том случае, когда в приповерхностной области диффузия протекает со значительно большей скоростью, чем в объеме математическое решение для двухслойной модели сводится к решению (1)–(3), если входящий в решение (через параметры α_{v_n} , B_{v_n}) параметр N_s – число атомов кислорода на поверхности – заменить на число атомов кислорода в приповерхностной области N_l [5]. Поскольку скорость переноса кислорода в приповерхностной области $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (как отмечалось выше) достаточно высока, то обработка экспериментальных данных проводилась по (1)–(3), в которых параметр N_s задавался равным найденному ранее значению 10^{19} [5, 6].

Чтобы проверить согласованность результатов, получаемых из анализа экспериментальных кинетических зависимостей $c_{32}(t)$, $c_{34}(t)$, $c_{36}(t)$ по настоящей модели, и из анализа лишь экспериментальной зависимости $\alpha(t)$ по частному случаю двухслойной модели, нами были проанализированы зависимости $c_{32}(t)$, $c_{34}(t)$, $c_{36}(t)$ для одного из экспериментов с варьированием числа монослоев

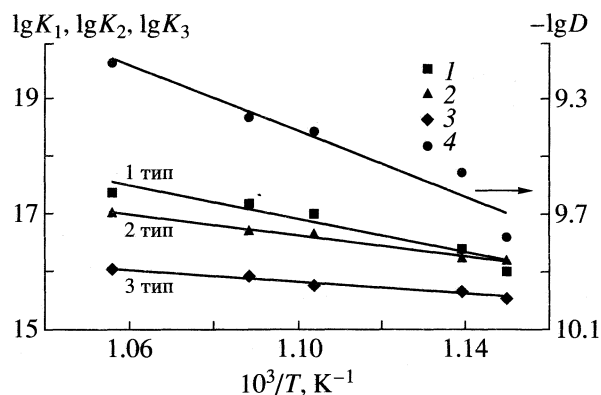


Рис. 4. Зависимости скоростей обмена трех типов K_1 , K_2 , K_3 (молек $\text{O}_2/(\text{см}^2 \text{с})$) и диффузии изотопа D ($\text{см}^2/\text{с}$) от температуры при $p_{\text{O}_2} = 665$ Па. Значения скоростей обмена первого, второго, третьего типов и диффузии изотопа – 1, 2, 3, 4 соответственно, получены подбором параметров модели из экспериментов.

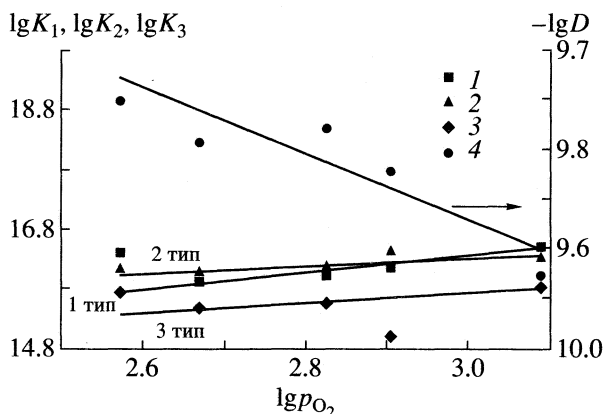


Рис. 5. Зависимости скоростей обмена трех типов K_1 , K_2 , K_3 и диффузии изотопа D от давления кислорода при 870 К. Обозначения см. рис. 4.

приповерхностной области (в которой диффузия кислорода рассматривается бесконечно быстрой). В результате этих расчетов установлено, что минимум среднеквадратического отклонения по-прежнему достигается, когда толщина приповерхностной области с быстрой диффузией принимается в 10^4 монослоев. Так, среднеквадратические отклонения при величинах приповерхностной области 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 монослоев соответственно равны 9.12×10^{-4} , 8.98×10^{-4} , 5.24×10^{-4} , 5.24×10^{-3} (878 К и $p_{\text{O}_2} = 665$ Па). Наибольшее отклонение теоретических кинетических зависимостей от экспериментальных по-прежнему наблюдается на начальных участках теоретических зависимостей, а выбор приповерхностной области величиной 10^4 монослоев позволяет существенно уменьшить это отклонение.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика изотопного обмена кислорода в системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} - \text{O}_2$ изучалась в [4]. Анализ экспериментальных кинетических зависимостей проводился по модели [11–13], не учитывающей диффузии в объеме образца (исследования проводились на порошках). Основные выводы этих работ состоят в том, что обмен – смесь обменов первого и третьего типа, порядок гетерообмена по кислороду – первый. Прямое сопоставление результатов [4] с нашими результатами невозможно, так как в первом случае измерения проводились в интервале температур $550 \leq T \leq 770$ К и давлений $4 \leq p_{\text{O}_2} \leq 16$ кПа, что существенно отличается от наших условий. Отметим только, что по нашим данным энергия активации обмена второго типа выше, чем третьего, поэтому в области низких температур второй тип будет преобладать над третьим в согласии с результатами [4].

Полученный в [5, 6] и настоящей работе вывод о наличии приповерхностной области с быстрой подвижностью кислорода находится в согласии с результатами [15]. Для монокристаллов близкого по составу соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ обнаружен иной состав приповерхностного слоя оксида, в котором скорость транспорта кислорода значительно выше, чем в объеме. Наличие такого слоя доказано методом ВИМС и подтверждено анализом поверхности методами оже-спектроскопии (начальный участок концентрационного профиля протяженностью ~ 1 мкм оказался горизонтальным). Методом оже-спектроскопии показано, что приповерхностная область до глубин ~ 3 мкм обеднена атомами Y и Cu. Толщина этого приповерхностного слоя оценена в ~ 1 мкм, что согласуется с нашими данными ($\approx 3 \times 10^{-4}$ см). В [16] методом ВИМС также обнаружена быстрая стадия диффузии кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, предшествующая диффузии в объеме. Авторы связывают ее с диффузией по границам зерен.

Таким образом, в условиях химического равновесия между кислородом газовой фазы и керамикой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ изотопный обмен кислорода при 870–950 К и давлениях кислорода 350–1250 Па протекает с участием всех трех типов. Энергия активации обмена первого типа $E_{K_1} = 2.90$ эВ, второго типа – $E_{K_2} = 1.86$ эВ, третьего типа – $E_{K_3} =$

$= 1.05$ эВ; порядки скоростей обмена кислорода равны 1.39, 0.64, 0.79 соответственно. Энергия активации коэффициента диффузии изотопа в объеме D равна 1.15 эВ, а энергия активации скорости гетерообмена ≈ 1.65 эВ. С ростом давления кислорода скорость гетерообмена возрастает степенным образом – $R \propto p_{\text{O}_2}^{0.7}$, а коэффициент диффузии D уменьшается – $D \propto p_{\text{O}_2}^{-0.3}$. Показано, что перенос кислорода в приповерхностной области оксида ($\sim 3 \times 10^{-4}$ см) происходит на один–два порядка быстрее, чем в объеме, что может быть связано с иным составом и структурой приповерхностного слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байков Ю.М., Шалкова Е.К., Ушакова Т.А. // СФХТ. 1993. Т. 6. С. 449.
2. Chang Ch.L., Lee T.Ch., Huang T.J. // J. Solid State Electrochem. 1998. V. 2. P. 291.
3. Bredikhin S.I., Emel'chenko G.A., Shechtman V.Sh. et al. // Physica C. 1991. V. 179. P. 286.
4. Elkin B.Sh., Baikov Yu.M. // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 40. P. 19.
5. Ezin A.N., Tsidilkovskii V.I., Kurumchin E.Kh. // Solid State Ionics. 1996. V. 84. P. 105.
6. Курумчин Э.Х., Цидильковский В.И., Езин А.Н. и др. // СФХТ. 1994. Т. 7. С. 1065.
7. Ezin A.N., Kurumchin E.Kh., Murygin I.V. et al. // Solid State Ionics. 1998. V. 112. P. 117.
8. Tsidilkovskii V.I., Leonidov I.A., Lakhtin A.A., Mesrin V.A. // Phys. Stat. Sol. (b). 1991. V. 168. P. 233.
9. Курумчин Э.Х., Вдовин Г.К., Фотиев А.А. // СФХТ. 1992. Т. 5. С. 2360.
10. Вдовин Г.К., Кузин Б.Л., Курумчин Э.Х. // Поверхность. 1991. Т. 10. С. 30.
11. Музыкантов В.С., Поповский В.В., Боресков Г.К. // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. С. 624.
12. Muzykantov V.S. // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 35. P. 437.
13. Klier K., Novakova J., Jiru P. // J. of Catal. 1963. V. 2. P. 479.
14. Klier K., Kucera E. // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. P. 1087.
15. Routbort J.L., Rothman S.J., Mundy J.N. et al. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 7505.
16. Claus J., Borchardt G., Wever S., Scherrer S. // Z. fur Phys. Chem. 1998. B. 206. S. 49.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ АДсорбЦИИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ РАВНОВЕСИЯ АДсорбЦИИ СМЕСЕЙ АЗОТА И КИСЛОРОДА НА ЦЕОЛИТЕ NaX В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВОВ, ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2002 г. В. К. Бельнов, М. С. Сафонов

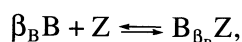
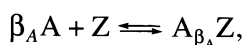
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 16.07.2001 г.

Показано, что модель стехиометрической конкурентной адсорбции удовлетворительно описывает обширный массив экспериментальных данных по равновесию адсорбции смесей азота и кислорода на цеолите NaX. Установлено, что отношение стехиометрических коэффициентов адсорбции кислорода и азота при этом в точности соответствует отношению молярных объемов азота и кислорода в конденсированном состоянии. Показано, что селективность адсорбции компонентов воздуха непрерывно падает с ростом давления смеси и температуры.

Разделение компонентов воздуха короткоцикловой адсорбцией на цеолитах находит все более широкое технологическое использование. Данные по равновесию адсорбции смесей азота и кислорода на цеолите в широкой области изменения давления имеют базовое значение для совершенствования этого метода разделения. Среди многих публикаций по данному вопросу выделяется по объему полученного экспериментального материала работа [1], выполненная в Институте физической химии РАН. Измерения величин адсорбции были проведены для цеолита NaX (без связующего) при 253.2; 272.7 и 303.8 К и охватывают области изменения давления газовой смеси от 0 до 6.0 МПа и молярной доли кислорода в смеси от 0 до 1. Полученные данные описаны авторами регрессионной моделью в виде громоздких степенных рядов с 45 членами. Столь сложная модель малоприспособна для математического моделирования процесса разделения воздуха в слое цеолита, так как модель этого процесса состоит из дифференциальных уравнений в частных производных, включающих равновесные величины адсорбции в качестве локальных переменных параметров.

В настоящей работе экспериментальные данные [1] заново обработаны с целью получения компактного аналитического выражения равновесных величин адсорбции. Использована модель стехиометрической (“квазихимической”) конкурентной адсорбции компонентов смеси [2] в ее наиболее простой интерпретации, без введения коэффициентов активности компонентов в обеих фазах. В случае бинарной смеси газов А и В эта модель выражается схемой



где Z – свободные адсорбционные центры; β_A и β_B – стехиометрические коэффициенты связывания веществ А и В в адсорбционные комплексы. Вводя концентрации свободных центров и “квазимолекул” $[Z]$, $[A_{\beta_A} Z]$ и $[B_{\beta_B} Z]$, в сумме составляющих начальную концентрацию адсорбционных центров

$$[Z] + [A_{\beta_A} Z] + [B_{\beta_B} Z] = a_0 \quad (1)$$

и константы адсорбционного равновесия

$$K_A = [A_{\beta_A} Z]/([Z]p_A^{\beta_A}), \quad K_B = [B_{\beta_B} Z]/([Z]p_B^{\beta_B}), \quad (2)$$

где p_A и p_B – парциальные давления А и В, из (1), (2) получаем выражение для концентрации свободных центров

$$[Z] = a_0 / (1 + K_A p_A^{\beta_A} + K_B p_B^{\beta_B}), \quad (3)$$

и далее экспериментально измеряемые величины адсорбции А и В на единицу массы адсорбента, определяемые соответственно как $a_A = \beta_A [A_{\beta_A} Z]$ и $a_B = \beta_B [B_{\beta_B} Z]$,

$$a_A = \frac{\beta_A a_0 K_A p_A^{\beta_A}}{1 + K_A p_A^{\beta_A} + K_B p_B^{\beta_B}}, \quad (4)$$

$$a_B = \frac{\beta_B a_0 K_B p_B^{\beta_B}}{1 + K_A p_A^{\beta_A} + K_B p_B^{\beta_B}}.$$

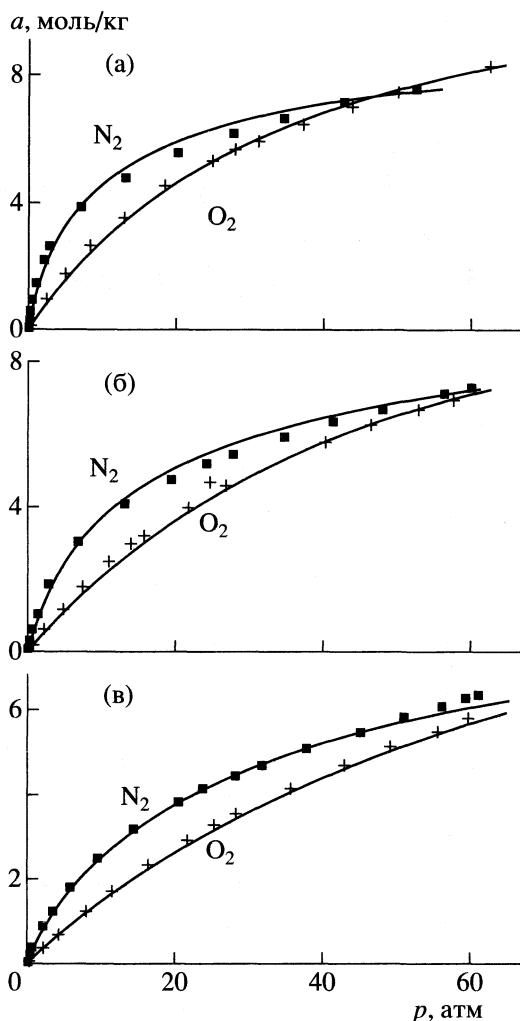


Рис. 1. Изотермы адсорбции индивидуальных компонентов N_2 и O_2 при 253.2 (а), 272.7 (б) и 302.8 К (в). Точки – экспериментальные данные; кривые рассчитаны по модели (5).

Переходя к более конкретным обозначениям для смеси кислород–азот, имеем

$$a_{O_2} = \frac{\beta_{O_2} a_0 K_{O_2} p_{O_2}^{\beta_{O_2}}}{1 + K_{O_2} p_{O_2}^{\beta_{O_2}} + K_{N_2} p_{N_2}^{\beta_{N_2}}}, \quad (5)$$

$$a_{N_2} = \frac{\beta_{N_2} a_0 K_{N_2} p_{N_2}^{\beta_{N_2}}}{1 + K_{O_2} p_{O_2}^{\beta_{O_2}} + K_{N_2} p_{N_2}^{\beta_{N_2}}}.$$

Основанием для использования концентраций компонентов в газовой и адсорбционной фазах вместо их активностей в данном случае служит то, что с одной стороны в изученной области давлений и температур компоненты газовой смеси (азот и кислород) подчиняются с приемлемой точностью уравнению состояния идеальных га-

зов [3], и с другой – основная часть экспериментальных данных относится к области умеренных степеней заполнения емкости адсорбента. Уравнения изотерм типа (5) в несколько упрощенном виде были успешно применены в [4] для описания адсорбции смесей азота, кислорода и аргона на молекулярном сите 5 Å в области давлений до 4 атм (авторы вводили степенную функцию парциального давления только для азота).

В соответствии с уравнениями модели (5) были последовательно обработаны массивы экспериментальных данных [1] для каждой из исследовавшихся температур. Каждый такой массив включал 250–300 экспериментальных величин адсорбции при варьировании давления и состава газовой смеси. Результаты обработки данных методом наименьших квадратов представлены в табл. 1.

Для оценки адекватности модели использовали часто применяемый критерий – корреляционное отношение [5]:

$$\theta = \left(1 - \text{Crit} / \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 \right)^{1/2},$$

где Crit – найденное минимальное значение критерия качества, $\text{Crit} = \sum_{i=1}^n (Y_{iэ} - Y_{ит})^2$; $Y_{iэ}$, $Y_{ит}$ ($1 \leq i \leq n$) – массивы экспериментальных и теоретических значений; $\bar{Y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i$ – среднее значение. В нашем случае $n = 800$, $\text{Crit} = 20.13$; $\bar{Y} = 2.796$; $\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 = 3232$, $\theta = 0.997$. Так как θ очень близко к единице, согласно этому критерию, модель следует считать адекватной.

В качестве другого критерия использовали оценку средней относительной погрешности. Среднюю абсолютную погрешность можно оценить величиной $s = (\text{Crit}/n)^{1/2} = 0.1576$. Средняя относительная погрешность при этом оценивается величиной $100\% s/\bar{Y} = 5.67\%$. Найденная относительная погрешность модели близка к средней величине экспериментальной погрешности, оцениваемой авторами [1] в 3–5% (это также свидетельствует об удовлетворительной точности модели).

Наиболее наглядной иллюстрацией адекватности модели может служить сравнение экспериментальных (по [1]) и расчетных изотерм адсорбции индивидуальных компонентов N_2 и O_2 . Подчеркнем, что расчетные изотермы на рис. 1 построены не путем минимизации отклонений от величин адсорбции индивидуальных компонентов, а как частные случаи полных изотерм адсорбции смесей компонентов (5), параметры которых приведены в табл. 1.

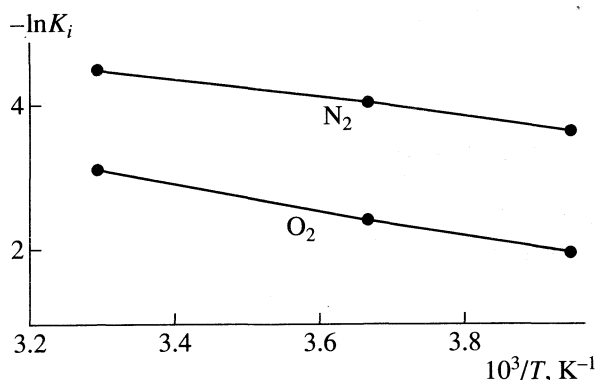


Рис. 2. Температурная зависимость констант адсорбционного связывания K_{O_2} и K_{N_2} .

Представленные на рис. 1 данные показывают, что селективность адсорбции компонентов воздуха на цеолите NaX резко снижается как с повышением давления смеси, так и с ростом температуры. Можно ожидать ухудшения точности модели (5) в области повышенных давлений: согласно модели, при возрастании давления должно произойти обращение избирательности адсорбции, в то время как имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о полном исчезновении эффекта избирательной адсорбции. Однако эта область низкой селективности не представляет практического интереса для технологии разделения газов.

Таблица 1. Параметры изотерм стехиометрической конкурентной адсорбции кислорода и азота на NaX, рассчитанные по данным [1]

T, K	β_{O_2}	β_{N_2}	K_{O_2}	K_{N_2}	$a_{\infty}, \text{моль/кг}$
253.2	1.017	0.786	0.0267	0.1400	12.6
272.7	1.046	0.821	0.0178	0.0907	12.1
302.8	1.035	0.836	0.0114	0.0461	12.4

Примечание. Значения K_{O_2} и K_{N_2} соответствуют величинам p_{O_2} и p_{N_2} , атм.

Таблица 2. Параметры температурных зависимостей (6) констант адсорбционного связывания K_{O_2} и K_{N_2}

Компонент	$-\Delta H_j, \text{кДж/моль}$	$B_j \times 10^3$
O_2	10.8	0.142
N_2	13.4	0.215

Примечание. Значения B_j соответствуют измерению парциальных давлений в атмосферах.

Из табл. 1 видно, что если стехиометрический коэффициент кислорода близок к единице (т.е. изотермы адсорбции кислорода близки к ленгмюровским), то стехиометрический коэффициент азота значимо меньше единицы. Это различие коэффициентов соответствует физическому смыслу стехиометрической модели адсорбции, поскольку геометрические размеры молекулы N_2 превышают размеры молекулы O_2 , и поэтому в микрополости цеолита должно “входить” меньшее число молекул N_2 , чем O_2 . Более того, среднее значение отношения коэффициентов $\beta_{O_2}/\beta_{N_2} = 1.27$ удивительным образом в точности соответствует отношению молярных объемов азота и кислорода в конденсированном состоянии [6].

Температурную зависимость константы адсорбционного связывания, принимая энтальпию адсорбционного связывания в исследуемом температурном интервале величиной постоянной, можно представить в виде

$$\ln K_j = \ln B_j - \Delta H_j / RT, \quad (6)$$

где B_j – энтропийный коэффициент; ΔH_j – энтальпия адсорбции j -го адсорбтива, $j = O_2$ или N_2 ; R – газовая постоянная. Результаты обработки по (6) найденных для разных температур значений K_{O_2} и K_{N_2} , приведены на рис. 2 и в табл. 2. Рассчитанные значения ΔH_j , являющиеся эффективными величинами для широкой области варьирования степени заполнения адсорбента, несколько ниже литературных данных по энтальпиям адсорбции кислорода и азота на NaX [7], полученных для низких величин адсорбции.

Авторы выражают благодарность А.М. Толмачеву за ценное обсуждение материала статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Горбунов М.Б., Архаров А.М., Горбунова Н.А. и др. Результаты экспериментального исследования равновесной адсорбции смеси N_2 – O_2 на цеолите NaX при повышенных давлениях. М., 1984. Деп. в ВИНТИ – № 1600–84.
- Толмачев А.М. // Адсорбция в микропорах. М.: Наука, 1983. С. 26.
- Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
- Miller G.W., Knaebel K.S., Ikels K.G. // AIChE Journal. 1987. V. 33. № 2. Р. 194.
- Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа, 1978.
- Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлиха. М.: Энергоатомиздат, 1991.
- Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.124

ПРИМЕРЫ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ИНТЕРМЕДИАТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

© 2002 г. Д. С. Типикин

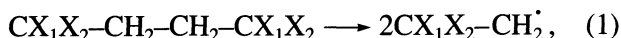
Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка

Поступила в редакцию 24.07.2000 г.

Рассмотрены примеры химических реакций, проводимых механохимическим путем, с возникновением радикальных продуктов. Для объяснения их стабилизации использованы представления о стабилизации радикальных продуктов в матрице нейтрального вещества, известные для случая диспергирования полимеров при низких температурах.

В последние годы все большее внимание в качестве одного из перспективных методов химического синтеза привлекает к себе метод механохимического синтеза в смесях низкомолекулярных органических соединений [1–3], который предлагается в качестве альтернативного стандартным методам органического синтеза. Преимущества механохимического (в некоторых случаях его называют также твердофазным [4]) метода химического синтеза заключаются в его экологической чистоте, а также в том, что в ряде случаев появляются возможности упрощения технологической схемы процесса [2, 4].

Вместе с тем возможности и химические основы этого метода только начинают изучаться. В [1] описаны механохимические реакции замещения галогенов, образования сложных эфиров и циклизации отдельных групп, но авторы не исследовали детально механизма химической реакции и не пытались выделить промежуточные продукты, возникающие при ее проведении. Однако ранее было отмечено [5], что при механохимической обработке полимера в матрице низкомолекулярного вещества при низкой температуре имеет место стабилизация радикалов. Исследовалась химическая реакция вида:



где $\text{X}_1 = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{X}_2 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{COOCH}_3$ и т.д. (реакция проводилась при температуре кипения жидкого азота).

В данной работе на нескольких примерах показано, как при механохимическом способе проведения реакции наблюдается появление радикальных продуктов, возможно, являющихся промежуточными продуктами химической реакции, и стабилизирующихся в твердой фазе. Нами выбраны бимолекулярные реакции с целью попытаться обобщить развитый в [5] метод механохимической матричной изоляции, примененный к

(1), на случай произвольной бимолекулярной органической реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве примеров химических реакций были выбраны: взаимодействие щавелевой кислоты (I) с мочевиной (II) и реакция разложения α, α' -азо-бис-(изобутиронитрила (III, $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{—N}=\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{—C}=\text{N}$) в присутствии балластных органических соединений: щавелевой кислоты (I) и *m*-нитроанилина (IV). Обе реакции проводились механохимически путем растирания в ступке при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$.

Известно, что если взять I и II в соотношении 1 : 1 (по молям) в растворе, то при выпаривании образуется соль, не содержащая никаких радикалов [6]. Оказалось, что при растирании этих соединений в ступке (механохимический процесс) появляются и накапливаются свободные радикалы (удается наблюдать сигнал ЭПР от радикала). Спектр показан на рис. 1. В специальном эксперименте проверялось, что растирание каждого из веществ самого по себе не дает никаких радикалов. Полученный сигнал достаточно трудно идентифицировать, т.к. он стабилен только в твердой фазе (при растворении исчезает); в твердой же фазе такие характеристики сигнала, как сверхтонкая структура (СТС), маскируются параметрами анизотропии и не могут быть прямо определены из спектра.

Тот факт, что спектр частично разрешен, не позволяет сказать ничего определенного о происхождении радикала (спектр разрешен недостаточно). Вместе с тем этот сигнал не является сигналом ЭПР радикальных пар [7], так как отсутствует сигнал о половинном поле. В твердом состоянии время жизни этого сигнала несколько суток, затем спектр ЭПР исчезает, но при повторном растирании смеси он появляется вновь. В процессе гибели сигнала меняется соотношение между линиями,

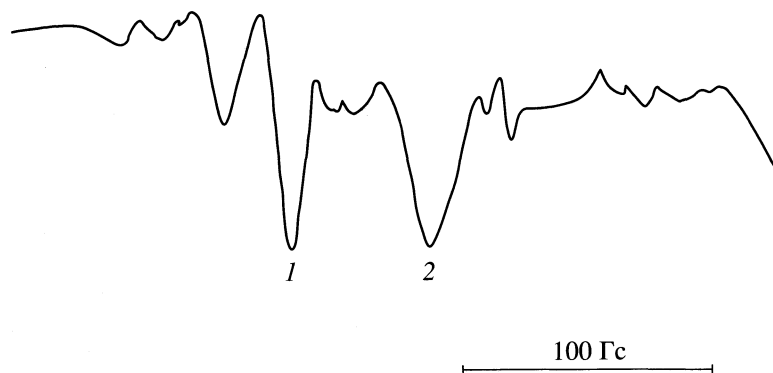


Рис. 1. Спектр ЭПР радикалов, получающихся при механохимическом взаимодействии соединений I и II.

отмеченными как 1 и 2 на рис. 1, что свидетельствует о том, что на самом деле спектр представлен двумя различными радикальными продуктами.

Только из самых общих соображений [7] этот спектр можно приписать переносу атома водорода с кислоты на NH_2 -группу мочевины, который сопровождается образованием пары радикалов вместо пары катион–анион, что невыгодно в случае отсутствия растворителя. Несмотря на их высокую склонность к рекомбинации, радикалы, по-видимому, могут быть стабилизированы энергией как самой решетки (основная структура), так и ее дефектов (вакансий, дислокаций, которые во множестве образуются при механической деформации твердого тела) – везде, где взаимное расположение радикалов препятствует их быстрой рекомбинации.

В качестве второго примера было использовано разложение III в присутствии балластных веществ (I и IV). Следует отметить, что вещество III стабильно в растворе при $\sim 20^\circ\text{C}$ и само по себе, и в присутствии других веществ. При повышенной температуре оно разлагается по месту $\text{N}=\text{N}$ -связи с образованием молекулы азота и дает пару радикалов, поэтому может использоваться в качестве инициатора радикальных реакций. При механохимическом воздействии III начинает, по всей видимости, разлагаться и в присутствии определенных химических веществ давать стабилизированные в твердой фазе радикалы, которые и были зарегистрированы методом ЭПР (рис. 2). Без других веществ вещество III при растирании радикалов не дает. Полученный сигнал исчезает при растворении и стабилен в твердой фазе (время исчезновения порядка нескольких часов). Спектр так же как и изображенный на рис. 1, плохо интерпретируется, но можно предположить, что СТС обусловлена в основном ядром азота.

Были предприняты попытки моделировать этот спектр на компьютере с использованием информации о g -факторах и СТС (изотропной и анизотропной) различных радикалов с участием азота, в част-

ности $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2^\bullet$ [8]. Спектр состоит из слишком большого количества линий $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2$ -радикала, поэтому предположительно в его образовании участвует несколько ядер азота. Фактически спектр ЭПР радикальных пар и радикала, получающихся при фотолизе III, приведен в [8], он не совпадает с нашими данными. Кроме того, спектр обязательно характеризуется анизотропным g -фактором и анизотропной СТС. Наиболее вероятен процесс с участием щавелевой кислоты или отрыв CN -группы.

Отметим, что сигнал ЭПР без какой-либо разрешенной СТС удастся также зарегистрировать в ряде других систем. Например, синглет удастся зарегистрировать при растирании n -хлоранила с мочевиной, или с халконом. Согласно [7], сигнал ЭПР свободного радикала неизбежно возникает при растирании многих органических доноров и акцепторов. В качестве окислителя можно взять и неорганическое соединение, например, хлорную известь $\text{CaCl}(\text{ClO})$. Получающиеся при растирании радикалы имеют спектр, типичный для пероксидных радикалов (g -фактор меньше g -фактора свободного электрона, $g = 1.9997$).

Отметим, что в системах, где присутствует механохимически генерированный o -3,5-ди-*трет*-бутилсемихинон, наблюдается появление сигнала, сдвинутого по g -фактору еще сильнее ($g = 1.969$). Появление столь значительного сдвига в сторону g -фактора (меньшего g -фактора свободного электрона) можно приписать сильной спин-орбитальной связи, образующейся при адсорбции семихинонного или пероксидного радикала на поверхности SiO_2 [9, 10] (основного материала ступки). Это объяснение представляется весьма правдоподобным. Формирование $\text{O}-\text{O}$ -связи должно вести к сильному примешиванию волновой функции неорганического остатка к волновой функции радикала, и, как следствие, к изменению эффективного g -фактора. Обычно сдвиг в сторону больших g -факторов маскируется всевозможными

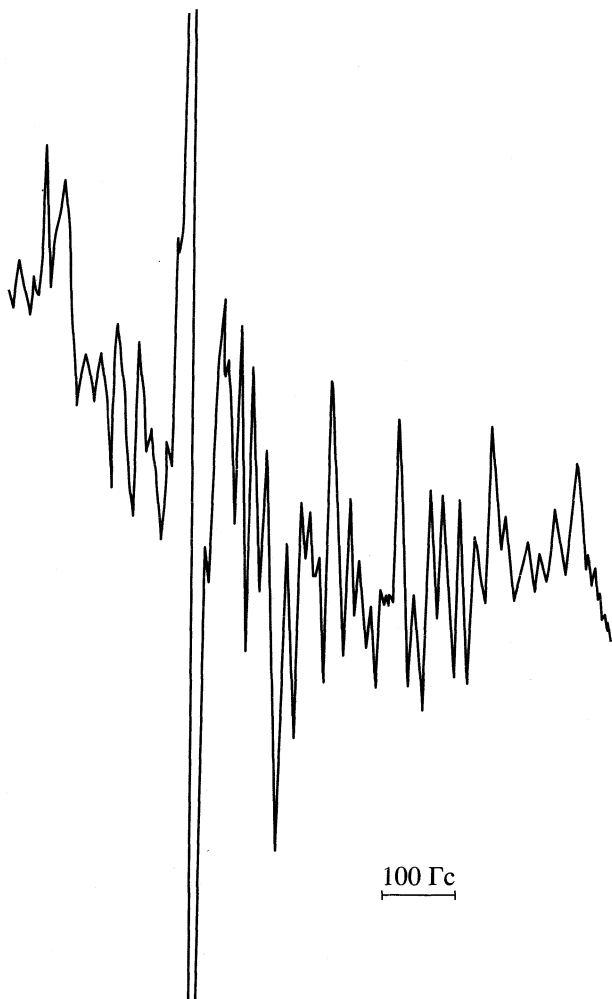


Рис. 2. Спектр ЭПР радикалов, получающихся при механохимической реакции в тройной системе I + III + IV.

неорганическими примесями, в то время как сдвиг в сторону меньших g -факторов сразу заметен.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что в механохимическом процессе по сравнению с процессом в жидкости возможно наблюдение других промежуточных продуктов (в данном случае радикалов), которые, если и появляются в жидкости, то не могут быть стабилизированы. В твердом же теле метод механохимии позволяет их, по-видимому, стабилизировать. Таким образом, метод механохимической матричной изоляции может оказаться полезным при исследовании весьма широкого спектра химических реакций.

Следует заметить, что метод матричной изоляции широко используется в спектроскопии для регистрации именно нестабильных промежуточных соединений. Обычно его используют для регистрации промежуточных соединений, возникающих при фотохимическом способе проведения реакции [11, 12], а также при реакции разрыва полимерной цепи в низкотемпературной матрице [2, 4, 13].

Наряду с чисто физической стабилизацией промежуточных продуктов химической реакции (т.е. за счет матричной изоляции), возможна химическая стабилизация получающегося радикала. Он вступает в химическую реакцию с находящейся в матрице молекулой. В дальнейшем радикал может прореагировать еще с одной молекулой и т.д., при этом возможно "укрупнение" радикала, приводящее к более стабильной структуре. Тем не менее, из их спектра ЭПР все-таки можно сделать определенные заключения о структуре первоначального радикала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Душкин А.В., Наговицына Е.В., Болдырев В.В., Дуганов А.Г. // Тез. докл. Всесоюз. научно-техн. конф. "Механохимический синтез". Владивосток, 1990. С. 162.
2. Дубинская А.М. // Успехи химии. 1999. Т. 68. С. 708.
3. Типикин Д.С., Лебедев Я.С. // Тез. Междунар. науч. семинара "Механохимия и механическая активация". С.-Петербург, 1995.
4. Kaupp G. Lecture on ICCOSS 13 Stony Brook. N. Y., 1997.
5. Дубинская А.М., Бутягин П.Ю. // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. С. 1016.
6. Карер П. Курс органической химии. Л., 1962. С. 287.
7. Tipikin D.S., Lebedev Ya.S., Rieker A. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 272. P. 399.
8. Якимченко О.Е., Лебедев Я.С. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 6. С. 1018.
9. Радциг В.А., Быстриков В.А. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 3. С. 713.
10. Мельников М.Я., Пергутов В.И., Осокина Н.Ю. // Там же. 1999. Т. 40. № 5. С. 789.
11. Lazarev G.G., Lebedev Ya.S., Prokofev A.I., Rakhitov A.R. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 95. P. 262.
12. Lazarev G.G., Kuskov V.L., Lebedev Ya.S. // Ibid. 1990. V. 170. P. 94.
13. Бутягин П.Ю., Дубинская А.М., Радциг В.А. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 4. С. 593.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.543.544

ОПТИМИЗАЦИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ВИТАМИНОВ ГРУППЫ В СИМПЛЕКС-МЕТОДОМ В СУБМИЦЕЛЛЯРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2002 г. М. Д. Рухадзе, Г. С. Безарашвили, Ш. И. Сидамонидзе,
Н. Г. Кокиашвили, Т. Г. Сараджишвили

Тбилисский государственный университет

E-mail: ldb@access.sanet.ge

Поступила в редакцию 15.08.2000 г.

Методом последовательного симплекс-планирования проведен трехфакторный эксперимент для разделения смеси водорастворимых витаминов группы В в субмицеллярном обращенно-фазовом режиме. В качестве основных факторов выбраны концентрации буфера и поверхностно-активного вещества (холата натрия) и количество органического модификатора. Вычислен оптимальный состав подвижной фазы для трудноразделяемых компонентов. Достигнуто удовлетворительное разделение витаминов В₁₂ и В₂, а также В₆ и В₂.

Витамины группы В, являясь в основном соединениями катионной природы, трудно поддаются разделению в обычной обращенно-фазовой ВЭЖХ. Введение в подвижную фазу анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) дает возможность улучшить форму пиков и достичь приемлемого разделения. Однако, субмицеллярная и мицеллярная хроматография, являясь специфичными методами разделения, требуют особо тщательного выбора значений компонентов подвижной фазы. Малейшие изменения концентрации ПАВ, количества органического модификатора, концентрации противоионов, значения pH подвижной фазы и т.д. сильно влияют на хроматографическое разрешение трудноразделяемых компонентов. Кроме того, отмеченные факторы влияют на хроматографические характеристики (фактор емкости, селективность и разрешение) неаддитивно. Поэтому достижение оптимальных разделений целесообразно проводить с помощью математических методов [1–4].

Наряду с планированием эксперимента на основе регрессионного анализа, симплекс-метод успешно был применен нами в мицеллярной хроматографии с использованием ПАВ линейного строения – додецилсульфата натрия [5–8].

Целью настоящей работы являлось установление оптимальных условий хроматографического разделения витаминов группы В методом субмицеллярной жидкостной хроматографии с применением биологического ПАВ холата натрия. Для достижения удовлетворительного разделения был выбран метод симплекс-планирования [9–11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика симплекс-планирования [10]. Симплекс (Σ) в пространстве с числом измерений l представляет простейший выпуклый многогранник с числом вершин $l + 1$. В двумерном пространстве регулярный симплекс является равнобедренным треугольником, в трехмерном пространстве правильным тетраэдром и т.д.

В начале исследования в l -размерном пространстве (l – число основных факторов) строят начальный симплекс Σ_0 , центр которого обычно совпадает с началом координат. В вершинах этого симплекса, как в точках плана, проводят соответствующие опыты. По полученным результатам выбирают ту вершину симплекса (с координатами X_1^* , X_2^* , ..., X_l^*), которому соответствует наихудший результат (в нашем случае минимальное значение отклика). После этого проводят зеркальное отражение отмеченной вершины по отношению противоположной грани симплекса и фиксирование полученной точки. Таким путем в факторном пространстве получается новый симплекс Σ_1 , который является отражением симплекса Σ_0 . В отраженной точке проводят следующий опыт и на основании анализа результатов соответ-

Таблица 1. Условия трехфакторного эксперимента

Основные факторы	Z^0	h
Концентрация буфера Z_1 , ммоль/л	25	5
Концентрация ион-парного реагента Z_2 , ммоль/л	5	1
Содержание органического модификатора Z_3 , мл/л	300	50

Таблица 2. Условия опытов и значения откликов в эксперименте, проведенном на основе симплекс-планирования

Опыт	X_1	X_2	X_3	Y_I	Опыт	$-X_1$	$-X_2$	$-X_3$	Y_{II}
1	+0.500	+0.289	+0.204	0.62	7	0.833	0.482	0.340	0.42
2	-0.500	+0.289	+0.204	0.50	8	0.055	0.996	0.703	0.45
3	0	-0.578	+0.204	0.22	9	0.592	0.407	1.307	0.50
4	0	0	-0.612	0.44	10	0.987	1.257	0.955	0.55
5	0	+0.963	-0.340	0.70	11	0.256	1.291	1.637	0.80
6	0	+1.027	+0.657	1.14					

Примечание. Опыты 1–6 – серия I, 7–11 – серия II.

ствующих вершинам Σ_1 симплекса будет выбран следующий “наихудший” результат и т.д. Описанная процедура последовательно продолжается до получения желаемого значения отклика.

Хроматографический анализ проводился на микроколоночном жидкостном хроматографе “Милюхром-4” с автоматическим детектированием. Длина волны ультрафиолетового детектора 200 нм. Металлическая хроматографическая колонка была наполнена стационарной фазой Сепарон-С₁₈ (“Лаксма”, Брно, Чехия). Подвижная фаза представляла смесь этанола и раствора NaH_2PO_4 , которая модифицировалась холатом натрия. Анализы проводились при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$.

Выбор основных факторов и их уровней. В качестве основных факторов выбирали следующие параметры подвижной фазы: содержание буфера (NaH_2PO_4) в подвижной фазе (Z_1 , ммоль/л), концентрация ион-парного реагента – биологиче-

ского ПАВ (холата натрия) в подвижной фазе (Z_2 , ммоль/л), содержание органического модификатора – этанола (Z_3 , мл/л). Соответствующие базисные уровни (Z^0) и интервалы варьирования (h) представлены в табл. 1.

С целью стандартизации анализа результатов эксперимента от натуральных переменных (Z_1 – Z_3) перешли на безразмерные кодированные переменные – X_1 , X_2 и X_3 с помощью следующих простых соотношений:

$$X_j = (Z_j - Z_j^0)/h_j, \quad j = 1, 2, 3. \quad (1)$$

Эксперимент выполнялся в двух сериях. В первой серии параметр оптимизации представлял разрешение для витаминов B_{12} и B_2 : $Y_I = R_s(B_{12}, B_2)$, а во второй – разрешение для витаминов B_6 и B_2 : $Y_{II} = R_s(B_6, B_2)$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Условия проведения опытов и полученные результаты приведены в табл. 2. При расположении вершин начального симплекса Σ_0 в факторном пространстве были использованы рекомендации [10].

В первой серии экспериментов условия опытов 1–4 соответствовали вершинам симплекса Σ_0 , центр которого расположен в начале координат факторного пространства, а расстояние между вершинами равнялось единице, как это показано на рис. 1. В таких условиях наиболее плохое разделение получили в опыте 3 ($Y_I = 0.22$). Поэтому осуществили зеркальное отражение точки 3 с использованием следующей формулы [10], где $l = 3$:

$$\tilde{X}_j = \frac{2}{l} \sum_{i=1}^{l+1} X_j^{(i)} - \left(1 + \frac{2}{l}\right) X_j^*, \quad j = 1, 2, \dots, l, \quad (2)$$

где $X_j^{(i)}$ представляет координату X_j i -й вершины симплекса, а X_j^* – соответствующую координату “наихудшей” вершины. Суммирование проводилось по отношению всех вершин симплекса, $\tilde{X}_j$ – соответствующая координата отраженной точки. Таким путем получили отраженную точку 5 и со-

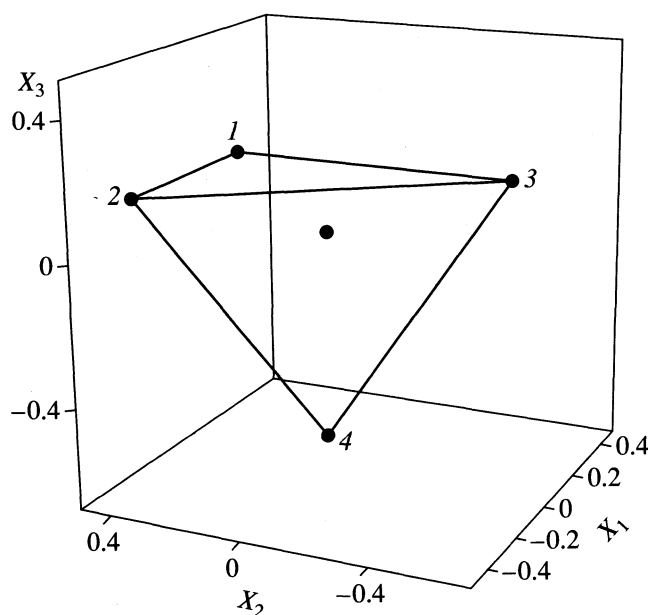


Рис. 1. Расположение вершин исходного симплекса Σ_0 в трехмерном факторном пространстве.

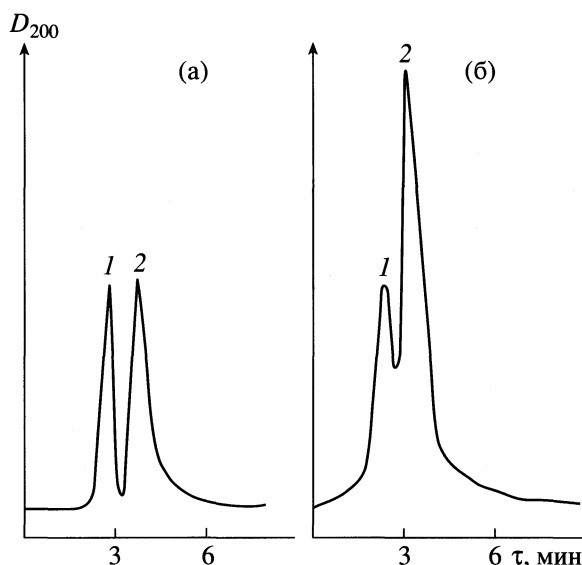


Рис. 2. Хроматограмма разделения витаминов; а – B_{12} (1) и B_2 (2) в условиях: $Z_1 = 25$, $Z_2 = 6$ ммоль/л, $Z_3 = 333$ мл/л; б – B_6 (1) и B_2 (2) ($Z_1 = 23.7$, $Z_2 = 3.7$ ммоль/л, $Z_3 = 218$ мл/л).

ответственно новый симплекс Σ_1 (с вершинами 1, 2, 4 и 5). В условиях опыта 5 значение отклика увеличилось и составило $Y_1 = 0.70$. Из вершин симплекса “наихудший” результат уже соответствует вершине 4. С помощью формулы (2) провели отражение этой точки в точку 6, т.е. получили симплекс Σ_2 с вершинами 1, 2, 5 и 6. Опыт, проведенный в точке 6, дал вполне удовлетворительный результат $Y_1 = 1.14$ (рис. 2а), в связи с чем первая серия эксперимента завершилась.

Во второй серии эксперимента расположение исходного симплекса первоначально было таким же, как в первой серии (т.е. соответствовало симплексу Σ_0 с вершинами 1–4). Все четыре результата оказались весьма неудовлетворительными (Y_{II} не превышало 0.3). Поэтому решили исследовать те области факторного пространства, которые соответствуют более низким или более высоким значениям основных факторов. Для перемещения симплекса в соответствующую об-

ласть низких значений провели последовательное зеркальное отражение всех четырех точек начального симплекса Σ_0 с помощью (2).

В результате получили симплекс Σ'_0 с вершинами 7–10. Наиболее “худший” результат в этом случае соответствовал точке 7 ($Y_{II} = 0.42$), в связи с чем провели отражение этой точки в точку II по известным правилам. Оказалось, что в соответствующих этой точке условиях разделение витаминов B_2 и B_6 удовлетворительное ($Y_{II} = 0.80$) (рис. 2б). По этой причине и вторую серию экспериментов можно считать завершённой.

Таким образом, симплекс-метод дает возможность оптимизировать процессы разделения в субмицеллярной жидкостной хроматографии и достичь оптимальные разделения в результате проведения малого числа опытов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marengo E., Gennaro M.C., Abrigo C. // Anal. Chem. 1992. V. 64. № 17. P. 1885.
2. Chee K.K., Lan W.G., Wong M.K., Lee H.K. // Anal. Chim. Acta. 1995. V. 312. P. 271.
3. Kaufmann P. // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 1995. V. 27. P. 105.
4. Luccock M.D., Green M., Priestnall M. et al. // Analytical, Nutritional and Clinical Methods Section. 1995. V. 53. P. 329.
5. Рухадзе М.Д., Безарашивили Г.С., Сидамонидзе Ш.И., Кутхашвили М.Г. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 2066.
6. Рухадзе М.Д., Безарашивили Г.С., Сидамонидзе Ш.И. и др. // Там же. 1999. Т. 73. № 7. С. 1307.
7. Рухадзе М.Д., Безарашивили Г.С., Сидамонидзе Ш.И. и др. // Там же. 2000. Т. 74. № 12. С. 2236.
8. Рухадзе М.Д., Безарашивили Г.С., Сидамонидзе Ш.И. и др. // Там же. 1999. Т. 73. № 12. С. 2237.
9. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир, 1989. С. 227.
10. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высш. школа, 1985. С. 228.
11. Oberg T. // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 1998. V. 44. P. 147.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.67

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ РАДИКАЛОВ НА ЭЛЕКТРИЗАЦИЮ ПОЛИМЕРОВ

© 2002 г. А. А. Ходяков, В. В. Громов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 13.06.2001 г.

Методами электронного парамагнитного резонанса, термоактивационной токовой спектроскопии изучены процессы радиолиза и электризации полимеров при воздействии на них гамма-квантов. Установлено, что способностью заряжаться на воздухе обладают полимеры, в которых наиболее эффективно протекают окислительные процессы. Показано, что в накоплении и релаксации заряда активное участие принимают устойчивые пероксидные радикалы; благодаря их высокой химической активности (большого сродства к электрону) они могут выступать в качестве акцепторов свободного электрона.

При воздействии ионизирующего излучения на полимеры в них постепенно накапливаются продукты радиолиза – “собственные” примеси и одновременно за счет инжекции и перераспределения носителей формируется внутренний электрический заряд [1, 2]. Величина и процессы накопления этого заряда зависят в основном от условий облучения и электрофизических свойств облучаемых материалов. Определенное влияние на формирование электрического заряда оказывают продукты радиолиза [3], т.е. примеси, образующиеся в процессе радиационной электризации полимеров. Так, в полиэтилене роль ловушек носителей заряда (электроны) могут выполнять различные пероксидные группы – продукты радиолиза [4]. Однако сведений о роли пероксидных радикалов в процессах накопления и релаксации заряда в литературе крайне мало. Поэтому в данной работе были изучены накопление и релаксация заряда в образцах различных полимеров: полиэтилене низкой плотности (ПЭНП), полипропилене (ПП), полистироле (ПС) и политетрафторэтилене (ПТФЭ), а также определена связь возникающих под действием излучения радикалами (в основном пероксидной природы) с процессами формирования объемного электрического заряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали полиэтилен низкой плотности, полипропилен и полистирол, изготовленные в форме плоско-параллельных пластин толщиной 3×10^{-3} м, а также промышленный политетрафторэтилен толщиной 4×10^{-5} м. В табл. 1 представлены физико-химические параметры исследуемых полимеров. Среднемассовые молекулярные массы ПЭНП, ПП и ПС определялись вискозиметрическим методом, степень кристалличности – методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Образцы полимеров облучали на воздухе гамма-квантами ^{60}Co . Мощность экспозиционной дозы облучения варьировалась от 10 кГр до 0.63 МГр. Наличие в облученных образцах внутреннего неоднородного электрического поля контролировали методом измерения токов деполяризации (термостимулированный ток короткого замыкания [5]) в режиме линейного нагрева в интервале температур от 23°C до температур, близких к температурам плавления (размягчения) или стеклования высокомолекулярного соединения со средней скоростью 4.65 К/с. Фоновое значение тока не превышало 1×10^{-11} А. Генерируемые излучением радикалы – радиационные парамагнитные центры – регистрировали при ~20°C методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на частоте ~9.4 ГГц (радиоспектрометр Se/X 2547).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенных исследований установлено, что объемный электрический заряд при данных условиях облучения формируется только в полипропилене и политетрафторэтилене (дозы

Таблица 1. Молекулярная масса, полидисперсность, степень кристалличности, температуры плавления (размягчения) или стеклования полимеров

Материал	$M \times 10^{-4}$	η , отн. ед.	β , %	t , °C
ПЭНП	5.08	3.07	25	101.42
ПП	30.5	3.56	43	164
ПС	9.35	3.13	–	(91.63)
ПТФЭ	–	–	39	345.5

Обозначения: M – среднемассовая молекулярная масса, η – полидисперсность (отношение среднемассовой молекулярной массы к среднечисловой), β – степень кристалличности, t – температура плавления (стеклования).

облучения 15–18 кГр). На рис. 1 представлены изменение токов деполяризации в ПТФЭ (рис. 1, кривая 1) и ПП (рис. 1, кривая 2). Температура в максимуме пика токов деполяризации для ПТФЭ составила 341 К (68°C), температура в минимуме пика токов деполяризации для ПП – 326 К (53°C). Энергия активации ($W_{ак}$) электрически активных дефектов [5], обуславливающих появление на кривых токов деполяризации пиков в ПТФЭ составила 1.3 эВ, в полипропилене – 1.2 эВ. В остальных материалах (ПЭНП, ПС) не наблюдалось формирования внутреннего электрического поля при облучении гамма-квантами вплоть до доз 0.63 МГр.

Анализ спектров ЭПР, полученных при дозах 15–18 кГр, показал, что в ПТФЭ и ПП образуются пероксидные радикалы. Так, на рис. 2 представлены спектры пероксидного радикала, детектируемые в политетрафторэтилене (рис. 2, кривая 1) и ПП (рис. 2, кривая 2). Приведенные на рис. 2 сигналы являются стандартными спектрами для наблюдающихся в полимерах пероксидных радикалов. Так, g -фактор пероксидного радикала в ПТФЭ составил 2.016, что идентично наиболее часто цитируемому в литературе для данного радикала значению [6]. В отличие от ПП и ПТФЭ в полистироле и полиэтилене низкой плотности детектируемые методом ЭПР центры нельзя однозначно отнести к пероксидным радикалам.

На рис. 3 приведены спектры наблюдаемых в ПЭНП (рис. 3, кривая 1) и ПС (рис. 3, кривая 2) радикалов. Как видно из рис. 3, указанные сигналы резко отличаются по форме линии от пероксидных радикалов, представленных на рис. 2. Отсутствие пероксидных радикалов в полистироле, вероятно, объясняется тем, что в ПС возникающие при облучении пероксидные макрорадикалы гибнут почти в 100 раз быстрее, чем собственные макрорадикалы стирола [7]. Все это указывает на то, что детектируемые в ПС и ПЭНП макрорадикалы никак не могут быть пероксидными радикалами. Подтверждает данный вывод спектр сигнала, полученного в ПЭНП при дозе 0.63 МГр (рис. 4, кривая 1). Как видно из рис. 4, спектр детектируемых в ПЭНП макрорадикалов даже при дозе 0.63 МГр (рис. 4, кривая 1) не может быть отнесен к пероксидным радикалам (ср. с рис. 2). Это свидетельствует о том, что при данных условиях облучения полиэтилена низкой плотности гамма-квантами в нем не происходит генерация пероксидных радикалов.

Из представленных данных можно заключить, что способностью заряжаться обладают те полимеры, в которых наиболее эффективно протекают окислительные процессы и формируются устойчивые пероксидные радикалы, способные выступать в качестве акцептора электронов.

Площадь под кривой тока короткого замыкания в области пика тока деполяризации характе-

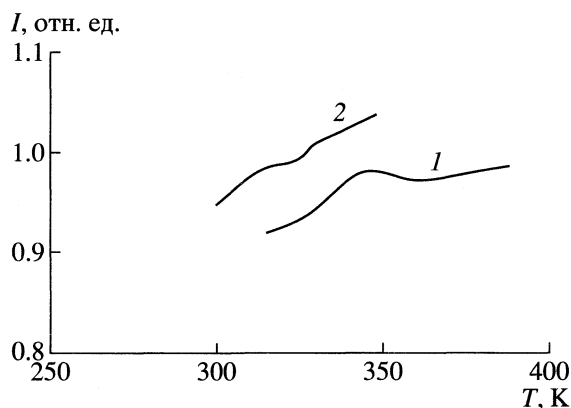


Рис. 1. Спектры термостимулированных токов короткого замыкания в образцах ПТФЭ (1) и ПП (2) после воздействия на них гамма-квантов.

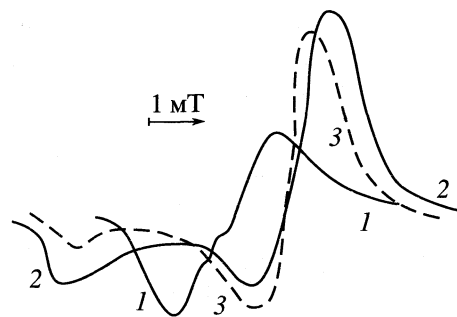


Рис. 2. Спектры ЭПР ($t \sim 20^\circ\text{C}$) пероксидных радикалов, детектируемых в γ -облученных (15–18 кГр) ПТФЭ (1), образцах ПП до (2) и после их отжига при 75°C (3).

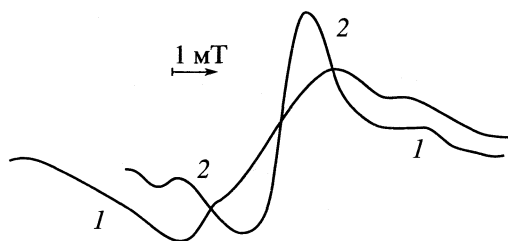


Рис. 3. Спектры ЭПР ($t \sim 20^\circ\text{C}$) γ -облученных (15–18 кГр) образцов ПЭ низкой плотности (1) и ПС (2).

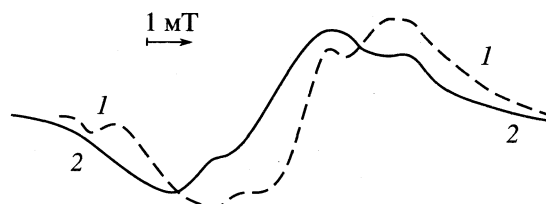


Рис. 4. Спектры ЭПР ($t \sim 20^\circ\text{C}$) γ -облученных образцов ПЭ низкой плотности при дозе 0.63 МГр (1) и 15–18 кГр (2).

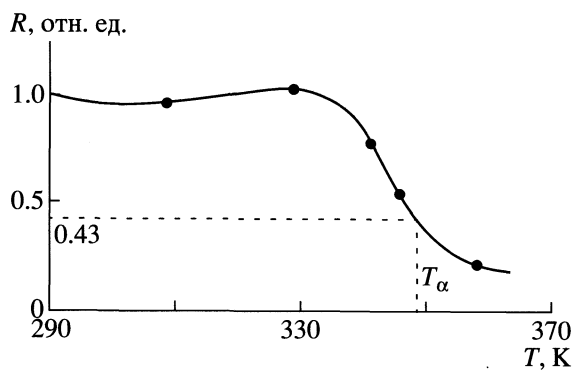


Рис. 5. Изменение концентрации (R) пероксидных радикалов в γ -облученном (15–18 кГр) ПП в зависимости от температуры.

ризует величину заряда, накопленного ПП и ПТФЭ. Ход кривых тока короткого замыкания в указанной области определяется процессом релаксации зарядов, связанных с наличием в полимерах электрически активных дефектов. Для установления природы этих дефектов целесообразно сравнить энергии активации электрически активных дефектов ($W_{ак}$) с энергией активации гибели ($E_{гб}$) пероксидных радикалов в ПП и ПТФЭ.

Установлено, что при отжиге образцов ПП в интервале 23–90°C и ПТФЭ в интервале 23–110°C спектры пероксидных радикалов (рис. 2, кривая 3) с увеличением температуры не претерпевают резких изменений. На кривых изохронно-изотермического отжига (ступенчатый нагрев образцов при постоянном времени выдерживания) заметных перегибов также не наблюдается (рис. 5). Это свидетельствует о том, что в процессе отжига гибнут радикалы одного типа, а именно пероксидные радикалы. Поэтому для расчета энергий активации гибели пероксидных радикалов было использовано соотношение [8]:

$$E_{гб} = kT_{\alpha} \ln(v_0 \Delta t), \quad (1)$$

где T_{α} – значение температуры гибели дефекта, К; k – постоянная Больцмана, эВ/К; v_0 – частота колебаний в 1 с (по порядку величины $v_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$);

Таблица 2. Энергии активации (эВ) гибели пероксидных радикалов ($E_{гб}$) и электрически активных дефектов ($W_{ак}$)

Полимер	ΔT	$E_{гб}$	T_{α}	$W_{ак}$
ПП	296–363	1.0	326	1.2
ПТФЭ	296–383	1.3	341	1.3

Обозначения: ΔT – температурная область гибели пероксидных радикалов и T_{α} – температура экстремума на зависимости $I(T)$, см. рис. 1 (К).

Δt – время, за которое образец нагревался до заданного значения температуры (180 с).

Точность в определении T_{α} обеспечивалась тем, что при изохронно-изотермическом отжиге (40–120°C) сначала устанавливалась температура в печи и только потом в нее помещались образцы. При этом время, за которое полимер нагревался до заданного значения температуры, составляло не более 180 с.

Энергию активации электрически активных дефектов рассчитывали по способу, получившему название способа парциальной полуширины пика тока деполяризации [5]. Следует отметить, что сравнение $E_{гб}$ и $W_{ак}$ носит более качественный, чем количественный характер (корректное определение указанных параметров возможно при знании кинетики гибели пероксидных радикалов и релаксации заряда).

Как видно из табл. 2, значение T_{α} попадает в температурный интервал гибели пероксидных радикалов, а значения $E_{гб}$ и $W_{ак}$ очень близки. Следовательно, в процессе формирования (накопление и релаксация) заряда при гамма-облучении исследованных полимеров активное участие принимают пероксидные радикалы. Это, по-видимому, связано с тем, что они обладают большим сродством к электрону [9].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32064).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалева Г.С., Саенко В.С. Электрические явления при облучении полимеров. М.: Энергоатомиздат, 1985. 176 с.
2. Громов В.В. Электрический заряд в облученных полимерах. М.: Энергоиздат, 1982. 112 с.
3. Громов В.В., Прокопьев О.В., Розно А.Г. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 3. С. 821.
4. Fleming R.J. // J. Rad. Phys. Chem. 1990. V. 36. P. 59.
5. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.
6. Милинчук В.К., Клишипонт Э.Р., Пижецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. С. 44.
7. Бреслер С.Е., Казбеков Э.Н. и др. // ФТТ. 1963. Т. 5. В. 2. С. 675.
8. Конобеевский С.Т. Действие излучения на материалы. М.: Атомиздат, 1967. С. 386.
9. Никольский В.Г., Точин В.А., Бубен Н.Я. // ФТТ. 1963. Т. 5. В. 8. С. 2248.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 532.72:536.423.1:532.56

ТЕОРИЯ НЕСТАЦИОНАРНОГО ИСПАРЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ ИЗ ОДИНОЧНЫХ КАПИЛЛЯРОВ

© 2002 г. В. Л. Малышев*, Л. А. Уварова**

*Могилевский технологический институт

**Московский государственный технологический университет "Станкин"

Поступила в редакцию 14.02.2001 г.

Построена теория нестационарного испарения многокомпонентных жидких смесей из одиночных капилляров. Рассмотрен нестационарный процесс как в жидкой, так и в газовой фазах. С помощью полученных выражений описан процесс испарения при различных температурах и соотношениях характерных времен испарения и концентрационной релаксации. Найдена замкнутая система уравнений, а также предложен метод определения скорости испарения многокомпонентной смеси и ее состава в произвольный момент времени.

В данной работе продолжено исследование [1] квазистационарного испарения из одиночных капилляров. Одиночные капилляры – одна из общепринятых моделей, используемых при описании процессов переноса в капиллярно-пористых телах. Это могут быть капилляры с переменным сечением [2], однако, достаточно общие результаты при построении теории парообразования можно получить, рассматривая цилиндрические капилляры, все изменения в которых происходят в зависимости от продольной координаты x . При этом капилляры полагаются достаточно длинными, так что $L \gg l(x)$, l – подвижная граница фазового перехода, L – длина капилляра, 0 – устье капилляра (начало отсчета) ($0 \leq l \leq L$).

Важными характеристиками процесса являются время испарения t_i и характерные времена концентрационной релаксации для газовой (t_g) и жидкой (t_l) фаз. Порядок этих времен можно оценить, исходя из соображений размерности [3]:

$$t_g = l^2/D_g, \quad t_l = (L-l)^2/D_l,$$

где D_g и D_l – минимальные эффективные коэффициенты диффузии компонентов в газовой и жидкой смесях соответственно. При давлениях, близких к нормальному, $D_l \ll D_g$. Предполагается, что раствор состоит из v компонентов, из которых N первых – летучие ($N \leq v$). Газовая среда является $(N+1)$ -компонентной. Она содержит N сортов молекул летучих компонентов раствора и молекулы однородного газа (компонент $N+1$), не пересекающие границу раздела фаз. Величина t_l не играет роли, если состав жидкой смеси в процессе парообразования не изменяется, например, состав азеотропного раствора в точке азеотро-

пии. В общем случае, однако, это не так, и изменение состава жидкой фазы, безусловно, влияет на скорость парообразования. Сравнивая t_l с t_g , можно выделить три режима испарения:

$$1) \quad t_i > t_g,$$

$$2) \quad t_g < t_i < t_l,$$

$$3) \quad t_i > t_l.$$

Последний случай рассмотрен авторами в [1]. Его характерная особенность – квазистационарное протекание процесса, когда концентрационные поля как в газовой, так и в жидкой фазах успевают устанавливаться при каждом новом положении границы раздела фаз. В данной работе рассматривается нестационарное испарение при температурах ниже критической $T \ll T^*$, что соответствует двум первым ситуациям. Парообразование вблизи критической температуры требует специального исследования.

В общем случае процесс испарения многокомпонентной жидкой смеси из одиночного горизонтально расположенного капилляра может быть описан системой дифференциальных уравнений для определения концентраций в газообразной и жидкой фазах, законами сохранения массы каждого компонента в процессе испарения, а также законом смешения объемов компонентов раствора.

Для газообразной фазы можно записать

$$\partial c_i / \partial t + \nabla (G_i / n) = 0, \quad i = 1-N, \quad (1)$$

$$\partial n / \partial t + \nabla G = 0, \quad (2)$$

$$\mathbf{G} = \sum_{i=1}^{N+1} \mathbf{G}_i, \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^{N+1} c_i = 1,$$

где n_i – концентрация i -го компонента в газовой фазе, $n = \sum_{i=1}^{N+1} n_i$, $c_i = n_i/n$ – относительная концентрация пара, G_i – плотность потока вещества i -го компонента в газовой смеси, t – время. Отметим также, что в данном случае

$$\nabla \left(\frac{\mathbf{G}_i}{n} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{G_i}{n} \right).$$

Плотности компонентов жидкой смеси описываются системой диффузионных уравнений

$$\partial \rho_i / \partial t = \nabla (D_{il} \nabla \rho_i), \quad i = 1-v, \quad (4)$$

где ρ_i и D_{il} – плотность и коэффициент диффузии i -го компонента в жидкой фазе соответственно.

Полагая, что плотности ρ_i распределены по сечению капилляра однородно, правую часть (4) можно упростить:

$$\nabla (D_{il} \nabla \rho_i) = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{il} \frac{\partial \rho_i}{\partial y} \right), \quad y = L - x.$$

Масса M_i каждого компонента сохраняется в процессе испарения, чему соответствует следующее дифференциальное уравнение:

$$-dM_i/dt = G_i \mu_i \pi r^2, \quad (5)$$

где через μ_i обозначена масса молекулы i -го компонента, а через r – радиус капилляра. Объемы смешивающихся компонентов являются той или иной функцией переменных M_i/ρ_i^0 :

$$\frac{M}{\rho} = \Psi \left(\frac{M_1}{\rho_1^0}, \frac{M_2}{\rho_2^0}, \dots, \frac{M_v}{\rho_v^0} \right). \quad (6)$$

Здесь введены следующие обозначения: ρ – плотность раствора, ρ_i^0 – плотность чистого вещества i -го компонента, M – масса раствора, $\Psi(M_1/\rho_1^0, M_2/\rho_2^0, \dots, M_v/\rho_v^0)$ – функция, описывающая закон смешения объемов компонентов раствора, в частности, в случае аддитивного смешения

$$\Psi = \sum_{i=1}^v \frac{M_i}{\rho_i^0}.$$

Начальными и граничными условиями для системы (1)–(6) являются следующие:

$$c_i(x, 0) = c_i(0, t) = c_{i0}, \quad (7)$$

$$c_i(l, t) = c_{ib}, \quad i = 1-N,$$

$$-D_{il} \frac{\partial \rho_i}{\partial y} \Big|_{L-l, t} = \rho_i V_i, \quad \frac{\partial \rho_i}{\partial y} \Big|_{0, t} = 0, \quad (8)$$

$$\rho_i(0, y) = \rho_{i0},$$

где $c_{i0} = p_{i0}/p_0$, $c_{ib} = p_{ib}/p_b$, p_i – давление i -го компонента в газовой фазе, p – общее давление, индекс “0” относится к устью капилляра, индекс “b” – к границе. Величины c_{ib} и p_i зависят от радиуса капилляра (в том числе при проведении расчетов для узких капилляров необходимо учитывать, что $p_b = p'_{ib} S_i$, где S_i – множитель Кельвина, p'_{ib} – давление над плоской поверхностью раствора), температуры процесса, состава жидкой смеси. Последний фактор обусловлен тем, что в общем случае величины c_{il} зависят от текущего значения времени или практически мгновенно начинают отличаться от соответствующих первоначальному составу раствора (это будет обсуждено ниже). Через V_i обозначены диффузионная скорость i -го компонента, $V_i = v_i - v$, v_i – молекулярная скорость i -го компонента, v – среднемассовая скорость смеси [4]. В рассматриваемой системе

$$v_i = G_i \mu_i / \rho_i, \quad v_i = \sum_{i=1}^N G_i \mu_i / \rho.$$

Здесь учтено, что на границе раздела фаз $G_{N+1} = 0$. Таким образом, диффузионная скорость равна

$$V_i = \frac{G_i \mu_i}{\rho_i} - \sum_{i=1}^N G_i \mu_i / \rho. \quad (9)$$

Из (9) в частности следует, что для нелетучего компонента раствора ($G_i = 0$) скорость V_i изменяется таким образом, чтобы содержание этого компонента увеличивалось.

Система уравнений (1)–(6) с дополнительными условиями (7)–(9) представляет собой сопряженную краевую задачу с подвижной границей, закон движения которой заранее неизвестен и должен определяться с помощью (5), (6) в процессе решения задачи. Данная постановка задачи имеет достаточно общий характер в том смысле, что коэффициенты диффузии как в жидкой, так и в газообразной фазах являются некоторыми кинетическими характеристиками процесса. Это позволяет рассматривать как моно-, так и би- или мультимолекулярное испарение.

При относительно малых временах испарения на поверхности раздела фаз происходит почти

мгновенное установление равновесных концентраций, отличных от исходного состава. Данный эффект известен из эксперимента и обсуждался, в частности, в [5]. Такой подход применялся и в [6, 7] при рассмотрении парообразования в капилляре жидкого раствора с нелетучим растворенным компонентом. Известное выражение для плотностей компонентов бинарной летучей смеси ρ_i [5] может быть обобщено на многокомпонентную жидкость:

$$\rho_i = \rho_{i0} + \frac{\pi^{0.5} Q_i \rho_{i \text{ eq}}}{(2D_{il})^{0.5} K_0} \operatorname{erfc} \left[\frac{l-x}{(2D_{il}t)^{0.5}} \right], \quad (10)$$

где $i = 1-v$, $\operatorname{erfc} \zeta = \frac{1}{\pi^{0.5}} \int_{\zeta}^{\infty} e^{-x^2} dx$, $Q_i = V_i l$, $K_0 = l t^{-0.5}$.

Отметим, что при выводе (10) решение для плотности искалось в виде $\rho_i = A_i + B_i \operatorname{erfc}[(l-x)/(2D_{il}t)^{0.5}]$. Коэффициент K_0 , определяющий скорость испарения, находится в результате полного решения задачи. Закон Стефана движения границы раздела фаз $l = K_0 t^{1/2}$ выполняется в результате решения уравнения (4) с первым из граничных условий (8) и без учета второго условия ввиду достаточной длины капилляра. Установившиеся вблизи поверхности жидкости равновесные концентрации $\rho_{i \text{ eq}}$ при известных Q и K_0 можно найти из уравнения:

$$\rho_{i \text{ eq}} = \rho_{i0} + \left(\frac{\pi}{2D_{il}} \right)^{0.5} \frac{Q_i}{K_0} \rho_{i \text{ eq}}. \quad (11)$$

При этом закон Стефана выполняется, однако, параметр K_0 зависит не от начальной концентрации раствора ρ_{i0} , а от ее равновесного значения $\rho_{i \text{ eq}}$ (11). Выражения (10), (11) были получены с использованием коэффициента диффузии D_{il} , рассчитанного по исходным плотностям ρ_{i0} . Учет зависимости D_{il} от времени, $D_{il} = D_{il}^0 \delta_i(t)$, $D_{il}^0 = D_{il}(t=0)$ приводит к следующей модификации (10):

$$\rho_i = \rho_{i0} + \left(\frac{\pi}{D_{il}^0} \right)^{0.5} \frac{Q_i \rho_{i \text{ eq}}}{K_0} \times \operatorname{erfc} \left[(l-x) \left(2D_{il}^0 \int_0^t \delta_i(\tau) d\tau \right)^{-0.5} \right]$$

и не влияет на величины $\rho_{i \text{ eq}}$.

Рассмотрим уравнение для суммарной плотности газовой смеси (2), учитывая, что [1]

$$G = \frac{r^2 k T}{8\eta} n \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (12)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η – коэффициент динамической

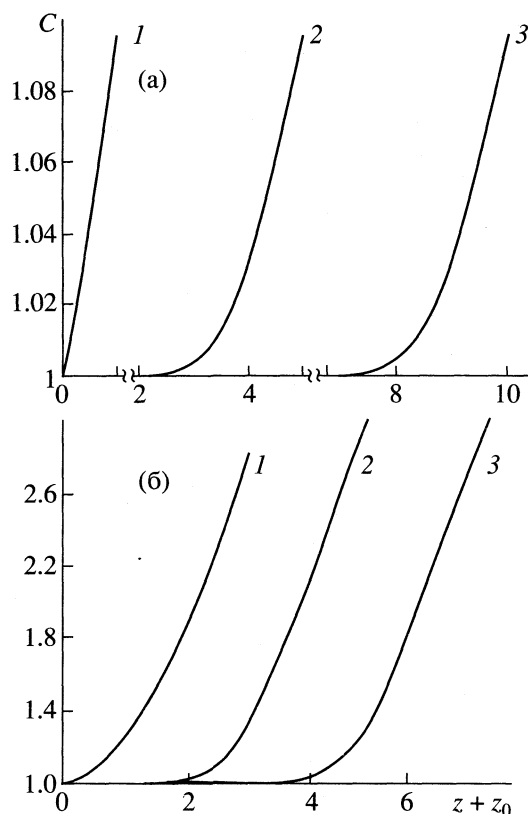


Рис. 1. Распределение отношения концентраций пара в свободной части капилляра при $C_b = 1.1$ (а) и 3 (б).

вязкости парогазовой смеси. Тогда уравнение (2) преобразуется к следующему:

$$\partial \gamma / \partial t = \chi \gamma^{0.5} \partial^2 \gamma / \partial \xi^2, \quad (13)$$

где $\gamma = n^2/n_0^2$, $\chi = r^2 k T n_0 / 8\eta$, $\xi = x - l$. Очевидно, что γ является квадратом отношений суммарных концентраций пара $C = n/n_0$. Полагая $\gamma = f(z)$, $z = \xi / (2\chi t)^{0.5}$, получим для $f(z)$ обыкновенное дифференциальное уравнение второго порядка:

$$f^{0.5} f'' + f' z = 0, \quad (14)$$

$$f(0) = n_b^2/n_0^2, \quad f(\infty) = 1. \quad (15)$$

В более общем случае первое из условий (15) можно записать в виде $f(z_0) = n_b^2/n_0^2$, полагая, что $z_0 = z_0(t_0)$.

Получено численное решение уравнения (14) при различных значениях n_b^2/n_0^2 и z_0 . На рис. 1 графически показано распределение отношений концентраций пара $C = f^{0.5}$ в свободной от жидкости части канала от устья (0) до мениска при малых ($C_b = 1.1$) и больших ($C_b = 3$) перепадах давления. Согласно [8], представленные на рисунках условия реализуются при испарении воды, напри-

мер, в капиллярах радиусом 2×10^{-7} м при 403 К ($C_b = 3$) и в капиллярах с $r = 10^{-6}$ м при 371 К или $r = 1.5 \times 10^{-6}$ м при 375 К ($C_b = 1.1$). В соответствии со смыслом параметра z распределение пара в капилляре зависит от комбинации значений радиуса канала, состава смеси (через η), температуры процесса и положения мениска, являющегося в конечном счете функцией времени.

Если перепады концентрации невелики, то в (14) можно приближенно полагать

$$f^{0.5} \approx \left[\frac{1}{2} \left(\frac{n_b^2}{n_0^2} + 1 \right) \right]^{0.5}$$

и получить приближенное решение краевой задачи (14), (15):

$$n = n_0 \left[\frac{n_b^2}{n_0^2} \left(\frac{n_b^2}{n_0^2} - 1 \right) \operatorname{erf} \left(\frac{l-x}{(2t)^{0.5} [1 + n_b^2/n_0^2]^{0.25}} \right) \right]^{0.5}. \quad (16)$$

Определив n и принимая во внимание, что

$$G_i = D_{ig} n \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{r^2 k T}{8 \eta} n c_i \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (17)$$

можно рассмотреть систему (1). Полагая $c_i = \varphi_i(z)$, от (1) и (17) переходим к системе обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\varphi_i''(z) + \varphi_i'(z) \left(\frac{\chi z}{D_{ig}} + \frac{f'(z) \chi}{2 D_{ig}} \right) + \frac{\varphi_i \chi}{2 D_{ig}} \left(\frac{f'(z)}{f^{0.5}} \right)' = 0, \quad (18)$$

$$\varphi_i(0) = c_{ib}, \quad \varphi_i(\infty) = c_{i0}. \quad (19)$$

В уравнение (18) входит параметр χ/D_{ig} , характеризующий отношение вкладов массового и диффузионного механизмов переноса. Уравнение (18) упрощается, если изменение n мало:

$$\varphi_i''(z) + \varphi_i(z) \chi z / D_{ig} = 0.$$

Решение последнего уравнения имеет вид:

$$\varphi_i = c_i = c_{il} - (c_{ib} - c_{i0}) \operatorname{erf}[(l-x)/(2D_{ig}t)^{0.5}]. \quad (20)$$

С помощью выражения (17) для плотности потока вещества i -го компонента можно записать

$$G_i = [D_{ig} f^{0.5} n_0 \varphi_i(z) + 0.5 \chi n_0 \varphi_i(z) f(z)] / (2 \chi t)^{0.5}. \quad (21)$$

Учитывая, что для определения закона движения границы раздела фаз, необходимо знать G_i при $z=0$, получим

$$G_i(0) = K_0 [D_{ig} n_1 \varphi_i'(0) + 0.5 \chi n_0 c_{ib} f(0)] / (2 \chi t)^{0.5}. \quad (22)$$

Для краткости обозначим выражение в скобке через W_i . Соответственно, для величины Q_i можно записать

$$Q_i = \frac{K_0}{(2 \chi)^{0.5}} \left(\frac{W_i \mu_i}{\rho_{ieq}} - \sum_{j=1}^N \frac{W_j \mu_j}{\rho_{ieq}} \right). \quad (23)$$

Величина ρ_{eq} может быть найдена по известным значениям ρ_{ieq} . Полагая для определенности закон

смешения объемов аддитивным, $\psi = \sum_{i=1}^N \frac{M_i}{\rho_i^0}$, и

используя законы сохранения веществ, составляющих раствор, получим уравнение для определения закона движения мениска

$$\frac{dl}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{G_i \mu_i}{\rho_i^0}. \quad (24)$$

После подстановки (22) в (24) и интегрирования полученного выражения, найдем

$$l = 2 \sum_{i=1}^N \frac{\mu_i W_i}{\rho_i^0} \left(\frac{t}{2 \chi} \right)^{0.5}. \quad (25)$$

Таким образом, имеем

$$K_0 = 2 \sum_{i=1}^N \frac{\mu_i W_i}{\rho_i^0} / (2 \chi)^{0.5}. \quad (26)$$

Равновесные плотности ρ_{ieq} находятся из уравнений, получаемых в результате подстановки Q_i в (11):

$$\rho_{ieq} = \rho_{i0} + \left(\frac{\pi}{4 D_i \chi} \right)^{0.5} \left(\frac{W_i \mu_i}{\rho_{ieq}} - \sum_{j=1}^N \frac{W_j \mu_j}{\rho_{eq}} \right) \rho_{i0}. \quad (27)$$

К данной системе необходимо добавить функциональные зависимости, связывающие плотности насыщенных паров над раствором при температуре процесса и ρ_{ieq} . При проведении экспериментов в случае “быстрого” испарения отмечалось, что парообразование происходит в соответствии с законом Стефана, но при концентрациях c_{ib} , отличающихся от первоначального состава раствора [5]. Поскольку величины t_g и t_l различаются значительно, то возможна и ситуация, когда плотности потоков G_i компонентов парогазовой смеси могут быть найдены в квазистационарном приближении, а для описания состояния в жидкой фазе необходимо использовать нестационарные формулы (10), (11).

В случае, когда испаряющая поверхность жидкости находится вблизи устья капилляра ($t \rightarrow 0$),

независимо от перепадов концентрации пара уравнение (18) сводится к виду:

$$c_i = c_{ib} \exp \left[\frac{\chi}{D_{ig}} (f_b^{0.5} - f^{0.5}) \right] + \beta_i \exp \left(-\frac{\chi}{D_{ig}} f^{0.5} \right) \int_0^x \exp \left(\frac{\chi}{D_{ig}} f^{0.5} \right) dz, \quad (28)$$

где β_i – постоянная интегрирования. Она может быть найдена приближенно в предположении, что, начиная с некоторого расстояния от устья до границы жидкость–газ (z^*) величины c_i , рассчитанные по формулам (20) и (28), будут приблизительно равны друг другу. Отсюда далее появляется возможность находить ρ_{ieq} и K_0 .

При увеличении времени испарения, когда $t_i \gg t_g$, но $t_i \sim t_l$, необходимо учитывать конечность размеров капилляра при решении нестационарной задачи для плотностей ρ_i . Исследование специфики придонных эффектов выходит за рамки данного исследования. Поскольку возникает задача с подвижной границей, закон движения которой заранее неизвестен, то применить метод тепловых потенциалов [9] представляется затруднительным. Можно предложить следующий подход к решению задачи. В течение достаточно малого промежутка Δt_j плотности ρ_{ib} можно считать постоянными и, следовательно, на этом промежутке произведение $G_{ij} l_j \equiv \text{const}_j$. Тогда положение поверхности фазового превращения в момент времени $t_{j+1} = t_j + \Delta t_j$ может быть задано выражением

$$l_{j+1} = \left[l_j + \sum_{i=1}^N \frac{G_{ij} l_j m_i}{\rho_i^0} (t_{j+1} - t_j) \right]^{0.5}. \quad (29)$$

Таким образом, на промежутке времени $[t_j, t_{j+1}]$ закон движения границы фазового перехода оказывается известным [10] (рис. 2).

Для определения $\rho_i(t_{j+1})$ решается уравнение (4) с модифицированными краевыми условиями

$$\begin{aligned} -D_{il} \frac{\partial \rho_i}{\partial y} \Big|_{L-l, t} &= \rho_{il}(t_j) V_i(t_j), \quad \frac{\partial \rho_i}{\partial y} \Big|_{0, t} = 0, \\ \rho_i(t_j, y) &= \rho_{ij}(y). \end{aligned} \quad (29')$$

Соответственно для плотности ρ_i на промежутке $[t_j, t_{j+1}]$ получим

$$\begin{aligned} \rho_i &= \frac{a_{i0}}{2} + \frac{\rho_{ij}(t_j) V(t_j) (t_j - t)}{L - l_j} - \frac{\rho_{ib}(t_j) V_i(t_j) y^2}{D_{il}(t_j) (L - l_j)} + \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos \frac{\pi n y}{(L - l_j)} \exp \left[-\frac{\pi n^2 t D_{il}(t_j)}{(L - l_j)^2} \right], \end{aligned} \quad (30)$$

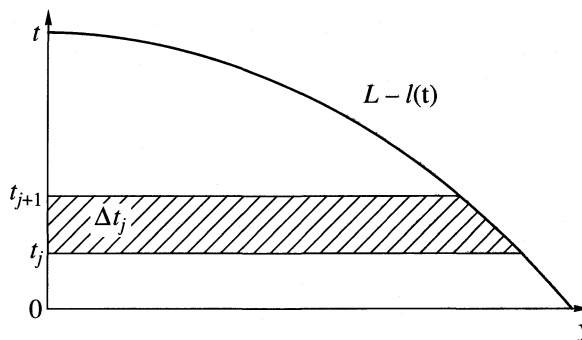


Рис. 2. Схема области интегрирования для решения задачи в жидкой фазе ($y = L - x$).

где a_{in} – коэффициенты разложения в ряд Фурье ($n = 0, 1, 2, \dots$) функции

$$\rho_{ib}(y) + \frac{\rho_{ib}(t_j) V_j(t_j) y^2}{2 D_{il}(t_j) (L - l_j)}$$

по функциям $\cos[\pi n y / (L - l_j)]$ на промежутке $[0, L - l_j]$.

Предложенная схема решения задачи позволяет определять плотность каждого компонента жидкой смеси в любой момент времени при произвольном положении межфазной границы. Система уравнений (14), (18), (22), (25)–(27) позволяет получить замкнутое решение задачи при равновесной концентрации раствора, и система (14), (18), (22), (29)–(30) – в случае, когда равновесная концентрация установиться не успевает.

В заключение отметим следующее. При очень малых временах испарения устанавливаются равновесные значения плотностей компонентов в жидкой фазе у ее поверхности. Парообразование подчиняется закону Стефана ($l \sim t^{1/2}$), однако, скорость процесса определяется равновесным составом раствора, отличным от исходного.

В общем случае закон парообразования неоднородных по составу жидкостей отличается от закона Стефана. С увеличением времени испарения, но при условии сравнимости t_i с характерным временем релаксации в жидкой фазе, имеет место выход давления в газовой смеси на линейную зависимость от z при давлении $p \sim (1.01-1.1)$ от p_0 – исходного давления в системе (в стандартных условиях $p_0 \sim 1$ атм). Полученные результаты позволяют находить зависимости $l(t)$ и составы жидкой и газообразной фаз при испарении многокомпонентной жидкой смеси из одиночного цилиндрического капилляра при умеренных значениях давлений в газовой смеси в условиях сравнимости времени испарения и характерных времен диффузии в жидкой и газообразной фазах рассматриваемого процесса переноса.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 0001–00674).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малышев В.Л., Уварова Л.А. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 53.
2. Гамаюнов Н.И., Малышев В.Л., Уварова Л.А. // Инж.-физ. журн. 1984. Т. 47. № 4. С. 647.
3. Малышев В.Л., Уварова Л.А. // Вторая международная научно-техническая конференция "Техника и технология пищевых производств". Могилев: МТИ, 2000. С. 253.
4. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1973. 848 с.
5. Гамаюнов Н.И., Фельдблюм А.С., Уварова Л.А. // ТОХТ. 1990. Т. 24. № 3. С. 397.
6. Золотарев П.П. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 1. С. 83.
7. Золотарев П.П. // Инж.-физ. журн. 1966. Т. 11. № 5. С. 595.
8. Гамаюнов Н.И., Малышев В.Л., Фельдблюм А.С. // Там же. 1983. Т. 44. № 2. С. 253.
9. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1977. 735 с.
10. Малышев В.Л., Уварова Л.А. // Четвертая международная конференция по математическому моделированию. М.: МГТУ "Станкин", 2000. С. 76.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.2;621.039.2

ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ САМОДИФФУЗИИ В ЖИДКИХ ЛИТИИ И ОЛОВЕ

© 2002 г. Д. К. Белащенко, Р. А. Полянский, Р. Н. Павлов

Московский государственный институт стали и сплавов

Поступила в редакцию 27.03.2001 г.

С использованием дифракционных данных о структуре построены модели жидкого лития при 470 К с помощью алгоритма Шоммерса и восстановлен эффективный парный межчастичный потенциал. Методом молекулярной динамики рассчитаны коэффициенты самодиффузии изотопов лития разной массы. Получено неплохое согласие расчетного коэффициента самодиффузии жидкого лития с экспериментальными данными. Определен массовый коэффициент при самодиффузии (от 0.03 до 0.05), близкие результаты найдены для массового коэффициента в жидком олове при 523–1973 К, немного большие величины получены в модели жестких сфер.

Основными характеристиками, определяющими коэффициент самодиффузии D данного компонента в расплаве, являются форма межчастичных потенциалов, плотность, температура и масса частиц. Частицы более легкого изотопа, имеющие большую среднюю тепловую скорость, должны диффундировать быстрее частиц более тяжелого изотопа. В случае одноизотопных жидкостей одного и того же элемента $D \sim m^{-1/2}$, где m – масса частиц. Например, для чистых ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ должно выполняться соотношение $D({}^6\text{Li})/D({}^7\text{Li}) = (7/6)^{1/2} = 1.080$. Однако измерить коэффициент самодиффузии в одноизотопной жидкости можно лишь с помощью особых методов, например, методом спин-эха. В соответствии с классической теорией [1], отношение скоростей звука в чистых ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ равно 1.079 ± 0.001 .

Простейшая теоретическая модель жидкости – модель жестких сфер (МЖС) – приводит к следующему выражению для коэффициента самодиффузии однокомпонентной жидкости [2, 3]:

$$D = \frac{\sigma}{4} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \frac{1}{z - 1}, \quad (1)$$

где σ – диаметр частиц, m – их масса, k – постоянная Больцмана, T – температура. “Фактор сжимаемости” $z = (1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)/(1 - \eta)^3$ (формула Карнахана–Старлинга), где η – коэффициент упаковки: $\eta = (\pi \sigma^3/6)N/V$, а N/V – число частиц в единице объема. Здесь также получается зависимость от массы в виде: $D \sim m^{-1/2}$.

Для описания изотопного эффекта при самодиффузии обычно вводят понятие массового коэффициента, определяемого как $b = -(\Delta D/\langle D \rangle)/(\Delta m/\langle m \rangle)$, где символ $\langle \dots \rangle$ означает усреднение, а Δ – разность свойств для двух изотопов. При небольшом относительном различии масс изотопов (т.е. при

близких m_1 и m_2) и постоянной массе m_1 это выражение эквивалентно следующему:

$$b = -\frac{\partial D_2 m_2}{\partial m_2 D_2} = -\frac{\partial \ln D_2}{\partial \ln m_2}, \quad (2)$$

Для одноизотопных жидкостей одного элемента $b = 0.5$. Однако для двух- и многокомпонентных растворов (например, для раствора ${}^6\text{Li}$ – ${}^7\text{Li}$) это уже не так. Теоретический расчет массового эффекта при самодиффузии в двухкомпонентной модели жестких сфер был проведен в работе [4]. Для коэффициентов самодиффузии каждого компонента получены выражения:

$$D_1 = (kT)^{1/2} \frac{3V}{16\pi N} \left[x_1 \sigma_{11}^2 g_{11} \left(\frac{m_1}{4\pi} \right)^{1/2} + \right. \\ \left. + x_2 \sigma_{12}^2 g_{12} \left(\frac{m_1 m_2}{2\pi(m_1 + m_2)} \right)^{1/2} \right]^{-1} \quad (3)$$

и аналогичные для D_2 с перестановкой индексов 1 и 2. Здесь $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$, x_i – атомные доли компонентов, а g_{ij} – это высота первого пика парциальной парной корреляционной функции (ППКФ) для пар ij . Для раствора двух изотопов одного и того же элемента $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_{11} = \sigma_{12} = \sigma_{22}$ и $g_{11} = g_{12} = g_{22}$. Тогда для раствора изотопов лития ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ в МЖС эти формулы дают отношение $D_1/D_2 = 1.039$ при $x_1 = 0.5$ и 1.038 при $x_1 = 0.8$, независимо от плотности.

Экспериментальных данных о влиянии массы очень мало из-за трудности измерения небольших эффектов на фоне довольно большой ошибки определения коэффициентов самодиффузии в жидкостях (обычно не менее 10–15% [5]). Авторы [6, 7] при исследовании самодиффузии в литии получили очень большое отношение $D({}^6\text{Li})/D({}^7\text{Li}) = 1.22 \pm 0.035$, которому соответствует $b \cong 1.4$. По-

зднее в [8] получено $D(^6\text{Li})/D(^7\text{Li}) = 1.18 \pm 0.07$. Аномально большой изотопный эффект был обнаружен и для вязкости лития: вязкость почти чистых ^7Li и ^6Li отличалась в 1.44 раза [9]. Такие высокие массовые эффекты невозможно объяснить на основе классической теории жидкостей.

В последовавших работах наблюдались гораздо меньшие величины изотопного эффекта. Например, для одноизотопных ^6Li и ^7Li найдено $D_1/D_2 = 1.09 \pm 0.06$ [10], а для раствора ^6Li – ^7Li с 80% ^6Li отношение $D_1/D_2 = 1.03$ – 1.08 [10]. Для изотопов ^{113}Sn и ^{125}Sn в натуральном олове при 523–723 К получено $D_1/D_2 = 1.026$, а для ^{113}Sn и ^{117}Sn значение $D_1/D_2 = 1.008 \pm 0.002$ [11, 12]. В условиях микрогравитации это отношение для изотопов ^{112}Sn и ^{124}Sn изменяется от 1.011 при 671 К до 1.046 при 1083 К [13]. Таким образом, для лития получаются значения массового коэффициента b от 1.29 до 0.19, а для олова – от 0.11 до 0.47.

Современные компьютерные методы позволяют довольно точно исследовать самодиффузию в простых жидкостях. Методом молекулярной динамики (МД) можно рассчитать коэффициент самодиффузии, если известен межчастичный потенциал. Для этого достаточно найти зависимость среднего квадрата смещения частиц от времени. Эта зависимость описывается выражением:

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle = 6Dt + a_0, \quad (4)$$

справедливым при достаточно длинных прогонах метода МД. Для получения надежных данных следует строить модели, содержащие несколько тысяч частиц. В работе [14] изотопный эффект в литии был исследован методом МД в модели жестких сфер по методу [15]. Для раствора с $x_1 = 0.5$ было получено $D_1/D_2 = 1.18 \pm 0.06$. Однако размер моделей был невелик – всего 128 частиц в основном кубе, длина прогонов недостаточно велика. В [16–18] моделировали самодиффузию изотопов в жидкости с парным потенциалом Леннард-Джонса; в наших обозначениях величины коэффициента b составили 0.05–0.10. В работе [18] модели содержали по 5488 частиц в основном кубе. При нагревании жидкости от приведенной температуры 0.44 до 0.96 (при нулевом давлении) коэффициент b изменялся от 0.025 до 0.11; в случае же расширения системы при постоянной приведенной температуре $T = 0.88$ коэффициент b возрастал от 0.05 до 0.18. Таким образом, разупорядочение жидкости приводило к росту изотопного эффекта. Авторы [18] считают, что коэффициент b зависит главным образом от плотности.

Рассчитать форму эффективного парного потенциала в реальных жидкостях можно по известным дифракционным данным о структуре (структурным факторам или парным корреляционным функциям (ПКФ)) и заданной плотности [19–21]. Наиболее простым методом является здесь алго-

ритм Шоммерса [22, 23]. Он заключается в построении модели вещества методом МД с некоторым пробным парным потенциалом и в коррекции этого потенциала с учетом различия между заданной (целевой) и фактической ПКФ модели. На каждой итерации алгоритма Шоммерса вычисляется новый парный потенциал, который в принципе может стремиться к такому асимптотическому потенциалу, при котором различие между целевой и фактической ПКФ станет пренебрежимо малым. Недавно алгоритм Шоммерса был применен для построения моделей жидких цезия [24] и олова [25].

Расхождение между дифракционной (“целевой”) и модельной ПКФ можно определить как стандартное отклонение (“невязку”)

$$R_g = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} [g_0(r_j) - g(r_j)]^2 \right\}^{1/2}. \quad (5)$$

Здесь $g_0(r_j)$ – гистограмма целевой ПКФ, $g(r_j)$ – гистограмма ПКФ модели, n_1 и n_2 – границы суммирования табличных данных, а j – номер элемента гистограммы ПКФ. Алгоритм Шоммерса позволяет строить модели с невязками R_g до 0.01–0.02, т.е. меньшими, чем обычная неточность расчета ПКФ по дифракционным данным. При таких невязках графики целевой и модельной ПКФ визуально почти неразличимы.

В настоящей работе рассчитаны эффективный парный потенциал и коэффициенты самодиффузии изотопов на моделях жидкого лития при 470 К по дифракционным данным [26]. Для получения ПКФ структурный фактор лития из [26] подвергали преобразованию Фурье с включением метода наименьших квадратов, позволяющего эффективно подавить ложные осцилляции ПКФ на малых расстояниях [27]. Полученная таким образом “целевая” ПКФ лития при 470 К показана на рис. 1.

Построение моделей методом Шоммерса. Размер моделей жидкого лития составлял 2997 атомов в основном кубе с периодическими граничными условиями. Плотность принимали равной фактической плотности при 470 К (0.513 г/см^3); длина ребра основного куба составила $40.674 \text{ \AA}$. Затраченный межчастичный потенциал на начальной итерации рассчитывали по уравнению:

$$u_0(r) = -kT \ln g_0(r),$$

где $g_0(r)$ – целевая ПКФ. Радиус обрыва потенциала равнялся $8.3 \text{ \AA}$. Вначале проводили серию молекулярно-динамических прогонов длиной по 500 шагов, в которой парный потенциал стремился к асимптотической функции. При расчетах использовали алгоритм Л. Верле с длиной шага по времени 0.536 фс . Затем длину прогонов увеличивали до 5000–10000 шагов для уменьшения статистического разброса ПКФ. Модельная ПКФ показана на

рис. 1. Видно, что метод Шоммерса позволяет получить очень низкую невязку (всего 0.0135).

Расчетный эффективный парный потенциал жидкого лития при 470 К показан на рис. 2. Он имеет обычную форму с крутой отталкивательной ветвью и быстро затухающими осцилляциями на больших расстояниях. Небольшая особенность на расстоянии 2.25 Å не играет существенной роли, поскольку расположена в области, где ПКФ уже очень мала и определяется из дифракционных данных недостаточно точно.

Межчастичный потенциал жидкого лития при 470 К был рассчитан в работе [28] двумя методами – псевдопотенциальным (псевдопотенциал Ашкрофта, радиус остова 0.76 Å, экранирование по Ичимару–Уцуми) и методом нейтрального псевдоатома. Эти результаты также показаны на рис. 2. Потенциал, полученный нами, занимает промежуточное положение между указанными двумя. В работе [29] применяли такой же псевдопотенциал, но с радиусом 0.68 Å и экранированием по Гелдарту–Воско. Расчетный межчастичный потенциал, полученный в [29] для 445 К, сдвинут влево по отношению к данным [28] на ~0.25 Å.

Коэффициенты самодиффузии в жидком литии рассчитывали по наклону зависимости среднего квадрата смещения частиц от времени (уравнение (4)). На первых двух–трех тысячах шагов зависимость $\langle(\Delta r)^2\rangle$ от времени была слегка нелинейной. Поэтому при расчетах коэффициентов самодиффузии эти начальные участки исключали.

Для нашей компьютерной модели лития с атомной массой 6.941 г/моль метод МД дает при 470 К значение коэффициента самодиффузии 6.31×10^{-5} см²/с. Сравним его с экспериментальными данными. В работе [6] измеряли коэффициент диффузии примеси изотопа ⁶Li в ⁷Li в интервале 468–723 К. При 470 К получено $D \cong 6.84 \times 10^{-5}$ см²/с. Найденная нами методом МД величина всего на ~8% меньше, что вполне объяснимо неизбежным завышением коэффициентов самодиффузии в реальных опытах вследствие влияния конвекции [5] и небольшим различием между коэффициентом самодиффузии одноизотопной жидкости и коэффициентом взаимной диффузии двух изотопов.

В работе [10] измеряли методом спинного эха коэффициенты самодиффузии изотопов ⁶Li и ⁷Li в литии, содержавшем 80% легкого изотопа. При 463°C для этих изотопов были получены значения, равные 7.66×10^{-5} и 7.26×10^{-5} см²/с соответственно. Средний коэффициент взаимной диффузии можно рассчитать по формуле [5]:

$$\tilde{D} = x_1 D_2 + x_2 D_1. \quad (6)$$

Тогда для 463 К получается $\tilde{D} \cong 7.34 \times 10^{-5}$ см²/с. Эта величина на 7% выше найденной в [6]. Такой

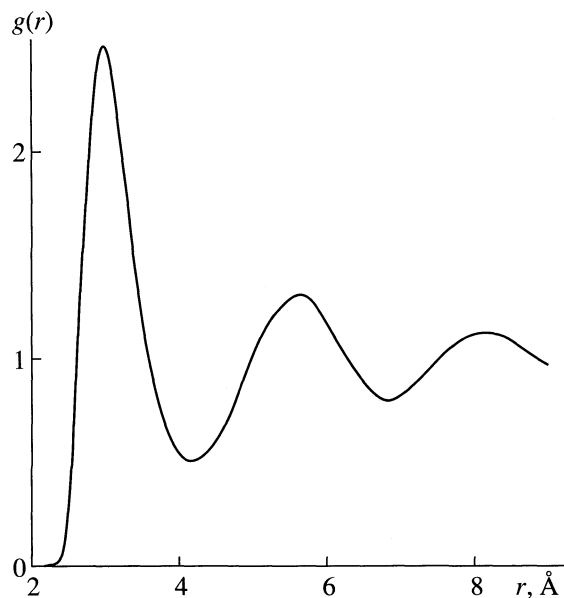


Рис. 1. Дифракционная и модельная парные корреляционные функции лития при 470 К (визуально неразличимы).

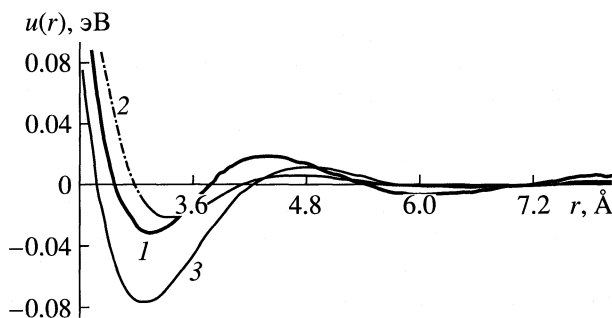


Рис. 2. Эффективные парные потенциалы лития при 470 К; 1 – метод Шоммерса, 2 – псевдопотенциальный расчет [28], 3 – метод нейтрального псевдоатома [28].

разброс характерен для экспериментальных данных по коэффициентам диффузии в жидких металлах.

Таким образом, коэффициент самодиффузии в жидком литии, рассчитанный нами методом МД, хорошо согласуется с опытными данными. Следовательно, найденный выше межчастичный потенциал пригоден для дальнейшего исследования самодиффузии в жидком литии.

Изотопный эффект при самодиффузии в жидком литии. При расчетах было принято, как обычно для классических жидкостей, что межчастичный потенциал не зависит от массы частиц лития. Были исследованы модели с различной концентрацией легких и тяжелых изотопов, а также с различными отношениями их масс. Для этого части атомов модели (“легкий изотоп”, атомная доля x_1) присваивали приведенную массу, равную 1, а

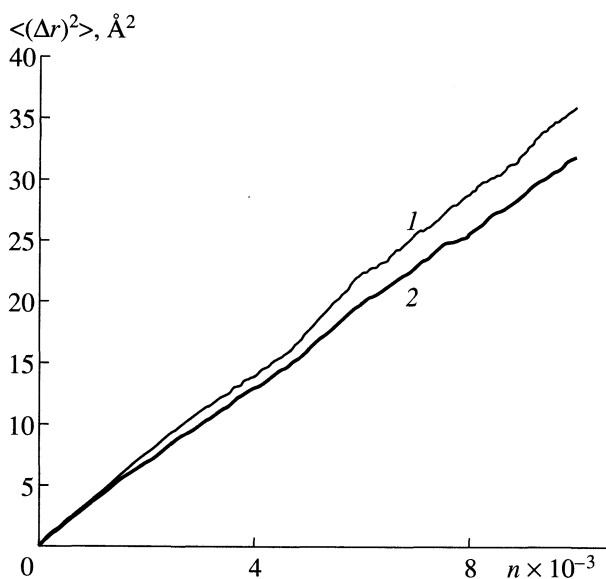


Рис. 3. Зависимости среднего квадрата смещения частиц от номера шага метода МД; $x_1 = 0.5$, $m_2/m_1 = 5$; 1 – легкий изотоп, 2 – тяжелый.

остальной части присваивали массу 3, 5 или 10. При меньшей разности масс компонентов надежно определить коэффициенты самодиффузии изотопов не удавалось вследствие малости изотопного эффекта.

Для каждой модели проводили предварительные прогоны метода МД длиной несколько тысяч шагов по времени для достижения статистического равновесия. При выборе за единицу массы атома ${}^6\text{Li}$ длина шага равна 0.536 фс. Затем проводили несколько прогонов длиной от 5000 до 15000 шагов для получения прямолинейных участков зави-

симости среднего квадрата смещения частиц от времени и расчета коэффициентов самодиффузии каждого компонента (изотопа). Типичные графики показаны на рис. 3. Полученные для данного отношения масс коэффициенты самодиффузии усреднялись по шести прогонам.

Если массовый коэффициент b не зависит от отношения масс изотопов, то результаты экспериментов должны спрямляться в координатах $\ln(D_1/D_2) - \ln(m_2/m_1)$. Наклон прямой должен быть равен b . Примеры такого спрямления показаны на рис. 4. Видно, что графики приблизительно прямолинейны, несмотря на широкий диапазон изменения аргумента m_2/m_1 . Полученные результаты приведены в табл. 1. Они показывают, что массовый коэффициент b во всех случаях довольно мал и слабо зависит от изотопного состава (см. рис. 5). Экспериментальные значения [8, 10] значительно выше.

Изотопный эффект при самодиффузии в жидком олове. Аналогичным методом определены массовые коэффициенты при самодиффузии в жидком олове при 523, 1273 и 1973 К. Использовали парные потенциалы олова, рассчитанные в работе [25] по дифракционным данным в интервале 523–1973 К методом Шоммерса. Найденные в [25] коэффициенты самодиффузии в жидком олове хорошо согласуются с опытными данными, полученными в условиях подавления конвекции. В настоящей работе модели жидкого олова содержали по 7999 частиц в основном кубе. Для каждой изотопной концентрации в интервале $0.1 \leq x_1 \leq 0.9$ (с шагом 0.2) выбирали три отношения масс: 1 : 3, 1 : 6 и 1 : 10. Результаты усредняли по трем молекулярно-динамическим прогонам длиной по 3500 шагов (длина шага 2.218 фс). Как и в случае лития,

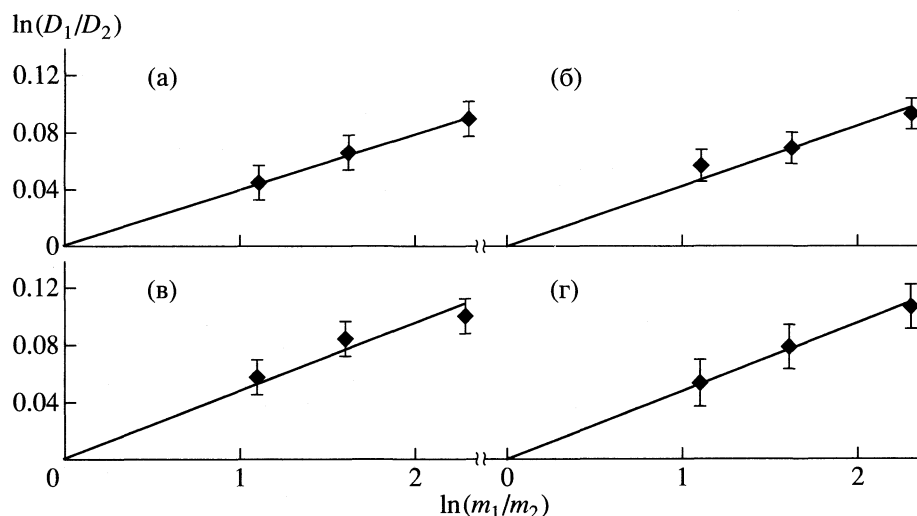


Рис. 4. Зависимости $\ln(D_1/D_2)$ от $\ln(m_2/m_1)$ для моделей лития при 470 К; $x_1 = 0.2$ (а), 0.35 (б), 0.5 (в), 0.9 (г); коэффициенты наклона прямых равны 0.0400 (а), 0.0433 (б), 0.0473 (в), 0.0490 (г).

результаты экспериментов хорошо спрямляются в координатах $\ln(D_1/D_2) - \ln(m_2/m_1)$.

Расчетные массовые коэффициенты самодиффузии в жидком олове показаны на рис. 6. Их величина близка к полученной для жидкого лития. Зависимость изотопного эффекта от состава расплава небольшая и, видимо, лежит в пределах ошибки компьютерного расчета. То же самое относится и к зависимости коэффициента b от температуры. При $b = 0.05$ для изотопов ^{113}Sn и ^{125}Sn в растворах ^{113}Sn – ^{125}Sn получается $D_1/D_2 \cong 1.005$ вместо найденного в [11, 12] значения 1.026. Однако в настоящее время точность измерения коэффициентов самодиффузии в 1–2% практически недостижима, так что расхождение между компьютерным расчетом и опытом вряд ли можно считать значимым.

Коэффициент взаимной диффузии изотопов. Найденные в компьютерном эксперименте коэффициенты самодиффузии изотопов нельзя непосредственно измерить. В реальном опыте измеряются коэффициенты взаимной диффузии изотопов друг в друге. Это связано с тем, что если один компонент расплава диффундирует быстрее другого, то вследствие постоянства объема возникает направленный поток жидкости. В итоге измеряется коэффициент взаимной диффузии, описываемый в случае равенства молярных объемов компонентов уравнением (6) [6, 30].

Анализ наших данных позволяет получить выражение для коэффициента взаимной диффузии двух изотопов друг в друге $\tilde{D}(x_1, m_1, m_2, n, T)$ в виде соотношения:

$$S(n, T) = \tilde{D}(x_1, m_1, m_2, n, T)(m_*)^{1/2} \times (x_1 m_2 / m_1 + x_2 m_1 / m_2)^b = D(m, n, T) m^{1/2}. \quad (7)$$

Здесь n – число частиц в единице объема раствора, x_1 – молярная доля частиц первого изотопа, m_* – эффективная масса частиц в растворе, T – температура, $D(m, n, T)$ – коэффициент самодиффузии в одноизотопной жидкости с массой частиц m при тех же плотности и температуре, что и двухкомпонентный раствор. Эффективная масса частиц в растворе дается выражением:

$$2m_* = x_1 m_1 + x_2 m_2 + m_1 m_2 / (x_1 m_2 + x_2 m_1). \quad (8)$$

В одноизотопной жидкости значение m_* равно массе частиц. Величина $S(n, T)$ и правая часть уравнения (7) от массы частиц не зависят. Множитель с показателем степени b в (7) учитывает, что в сильно разбавленном растворе коэффициент взаимной диффузии равен коэффициенту самодиффузии примеси (уравнение (6)). Поэтому для примеси тяжелого изотопа в легком коэффициент $\tilde{D}$ должен быть немного меньше коэффициента

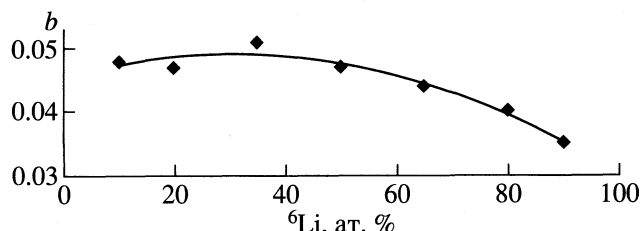


Рис. 5. Зависимость массового коэффициента от состава раствора ^6Li – ^7Li при 470 К.

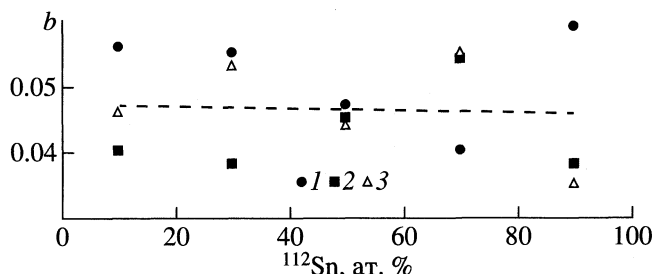


Рис. 6. Зависимость массового коэффициента от состава раствора ^{112}Sn – ^{125}Sn при 523 (1), 1273 (2) и 1973 К (3).

ента самодиффузии растворителя из-за наличия массового эффекта. Формулы (7) и (8) симметричны по отношению к номерам компонентов.

Очевидно, при заданных n и T левая часть выражения (7) должна быть постоянной. Действительно, в случае жидкого олова при 523, 1273 и 1973 К и массовом коэффициенте $b \cong 0.04$ стандартные отклонения величины S от средних значений при каждой температуре составили 3.0, 4.9 и 3.9% соответственно. Эти отклонения практически равны разбросу расчетных коэффициентов самодиффузии в молекулярно-динамическом эксперименте. Постоянство величины S в зависимости от изотопного состава в случае жидкого олова видно из рис. 7.

С помощью выражений (6)–(8) и формулы $\ln(D_2/D_1) = -b \ln(m_2/m_1)$ можно рассчитать коэф-

Таблица 1. Массовый эффект в моделях лития при 470 К (x_1 – атомная доля, $\mu = m_2/m_1$)

x_1	$(D_1/D_2)_{\text{ср}}$			b
	$\mu = 3$	$\mu = 5$	$\mu = 10$	
0.10	1.0104	1.0651	1.0864	0.035
0.20	1.0457	1.0664	1.0899	0.040
0.35	1.0574	1.0704	1.0945	0.043
0.50	1.0577	1.0848	1.1000	0.047
0.65	1.0669	1.0972	1.1008	0.051
0.80	1.0384	1.0887	1.1044	0.047
0.90	1.0549	1.0817	1.1102	0.049

Таблица 2. Изотопный эффект при самодиффузии в двухкомпонентной МЖС

η	x_1	m_2/m_1	D_1/D_2	b (МД)	b (3)	δ_1^2/δ_2^2	τ_1/τ_2	F_1	F_2
0.4596	0.5	6	1.18	0.091	0.27	2.66	0.668	0.154	0.528
0.4596	0.8	10	1.17	0.062	0.21	—	—	—	—
0.4265	0.5	3	1.053	0.047	0.26	1.71	0.732	0.209	0.463
	0.5	6	1.17	0.088	0.27	2.73	0.662	0.171	0.603
	0.802	6	1.18	0.092	0.21	3.14	0.183	0.267	0.965
0.3581	1.0	—	—	—	—	—	—	0.334	—
0.3581	0.5	6	1.20	0.104	0.27	2.52	0.667	0.217	0.682
0.3070	0.5	6	1.32	0.155	0.27	2.42	0.648	0.220	0.622
0.1996	0.5	6	1.46	0.210	0.27	2.86	0.676	0.245	0.711
0.0983	0.5	6	1.51	0.230	0.27	2.62	0.676	0.246	0.630
0.0492	0.5	6	1.68	0.289	0.27	2.46	0.670	0.272	0.595

фициенты самодиффузии и взаимной диффузии изотопов двухизотопного раствора, если известен коэффициент самодиффузии в одноизотопной жидкости (с тем же парным потенциалом) при данных плотности и температуре. Стандартную ошибку этого расчета можно оценить в $\sim 3\text{--}4\%$.

Изотопный эффект при обрыве парного потенциала и в модели жестких сфер. В принципе различие между опытными данными и результатами компьютерного расчета может возникнуть вследствие неточности расчетного парного потенциала. Для проверки этого предположения были проведены расчеты массового эффекта при обрыве парного потенциала и в модели жестких сфер. Потенциал лития обрывали в первом узле (справа от минимума) на расстоянии $3.76 \text{ \AA}$. В этом случае для модели с $80\% \text{ } ^6\text{Li}$ при 470 K получены значения $D_1/D_2 = 1.06, 1.12$ и 1.20 при $m_2/m_1 = 3, 5$ и 10 соответственно, откуда $b = 0.068$. Эта величина заметно больше, чем найденная с полным потенциалом (0.047 , см. табл. 1).

В случае МЖС формулы (3) предсказывают довольно высокие значения изотопного эффекта. Например, при $x_1 = 0.5$ и $m_2/m_1 = 5$ получаем $D_1/D_2 = 1.54$ и $b = 0.27$; соответственно при $m_2/m_1 = 10$ по-

лучаем $D_1/D_2 = 1.92$ и $b = 0.28$. Приведенные значения гораздо больше найденных методом МД, в связи с чем формулы (3) требуют дополнительной проверки. С этой целью была написана по методу [15] программа расчета на ЭВМ динамики двухкомпонентной смеси жестких шаров. Модели состояли из 686 шаров одинакового диаметра, но различной массы, в основном кубе с длиной ребра, которую задавали в зависимости от желаемого коэффициента упаковки. В одном прогоне считывали обычно 10000 парных соударений. Коэффициенты самодиффузии шаров каждого сорта определяли по зависимости среднего квадрата смещения частиц от времени. Полученные данные приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что изотопный коэффициент существенно зависит от коэффициента упаковки. При коэффициентах, типичных для жидких металлов вблизи температуры плавления (например, для лития $\eta \approx 0.46$ [31]), массовые коэффициенты составляют всего несколько сотых, что хорошо согласуется с приведенными выше МД-данными для лития и олова. Следовательно, форма притягивающей ветви потенциала слабо влияет на величину массового коэффициента. При уменьшении коэффициента упаковки массовый коэффициент при $m_2/m_1 = 6$ и $x_1 = 0.5$ возрастает по абсолютной величине, стремясь в случае $\eta \rightarrow 0$ (т.е. для газа) к предельному значению ~ 0.31 (см. рис. 8). Из данных табл. 2 видно, что формулы (3) дают разумные значения лишь при низких коэффициентах упаковки и завышают массовый эффект в 2–6 раз при $\eta \approx 0.3$.

Авторы [32] полагают, что в газовой смеси изотопов массовый коэффициент должен быть равен 0.5. Результаты моделирования двухкомпонентной МЖС показывают, что это, видимо, не так. Причина заключается в том, что изотопы

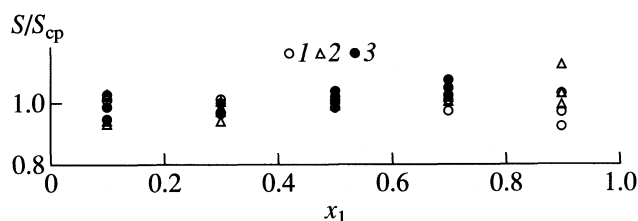


Рис. 7. Зависимость отношения $S/S_{\text{ср}}$ от мольной доли легкого изотопа в жидком олове. Значение $S_{\text{ср}}$ вычислено по всем результатам для данной температуры; 1–3 — см. рис. 6.

разной массы движутся не независимо друг от друга.

Теория диффузии в неупорядоченных системах приводит к выражению [33]:

$$D = \frac{\delta^2}{\tau} F. \quad (9)$$

Здесь δ^2 – средний квадрат смещения частицы в элементарном акте диффузии, τ – среднее время между последовательными актами, F – фактор корреляции, учитывающий корреляцию между направлениями двух последовательных смещений частицы. Чем сильнее корреляция, тем меньше F . Например, если при линейной диффузии каждый прыжок частицы совершается в направлении, обратном предыдущему, то $F = 0$ и $D = 0$. Элементарным актом в модели жестких сфер является столкновение частиц. Очевидно, для газа должно быть $\delta \cong l$ и $\tau \cong l/v$, где l – длина свободного пробега и v – средняя скорость частиц. Если принять для газа $F \cong 1/3$ (минимальная корреляция), то из (9) получается известное выражение $D = vl/3$. Из табл. 2 видно, что для однокомпонентной МЖС (когда $x_1 = 1$) действительно $F \cong 1/3$. Факторы корреляции в двухкомпонентной МЖС составляют несколько десятых, причем для более легкого компонента величина F меньше, чем для более тяжелого, т.е. более тяжелые частицы в среднем слабее отклоняются от направления движения до соударения. Это видно из рис. 9, где показаны распределения углов отклонения частиц при соударениях для случая $\eta = 0.4265$ и $m_2/m_1 = 3$. Таким образом, малость массовых коэффициентов b по сравнению с одноизотопным случаем (где $b = 0.5$) объясняется компенсацией влияния большей длины свободного пробега легких частиц и меньшей величины их фактора корреляции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных данных видно, что парные потенциалы, найденные методом Шоммерса, позволяют получить очень хорошее согласие между расчетным и экспериментальными значениями коэффициентов самодиффузии в жидких литии и олове. Найденные массовые коэффициенты (от 0.03 до 0.05) заметно ниже полученных экспериментально. Разумное согласие массовых коэффициентов b , рассчитанных с полученными парными потенциалами (табл. 1, рис. 5, 6) и в модели жестких сфер (табл. 2), показывает, что небольшие неточности формы парного потенциала мало влияют на величину массового эффекта.

Полученные нами значения коэффициента b довольно близки к найденным в [18] для случая потенциала Леннард-Джонса. В [18] малые величины изотопного эффекта объясняли тем, что механизм диффузии в жидкости является коопе-

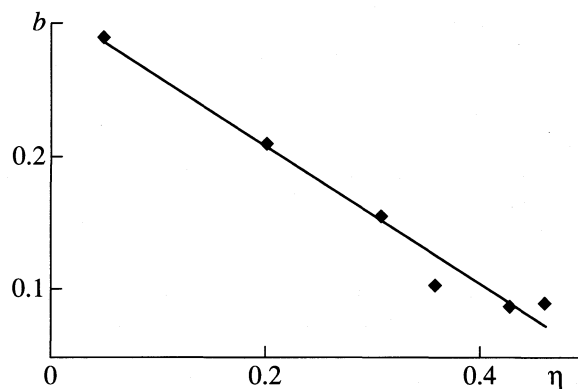


Рис. 8. Зависимость массового коэффициента модели жестких сфер от коэффициента упаковки при $x_1 = 0.5$ и $m_2/m_1 = 6$.

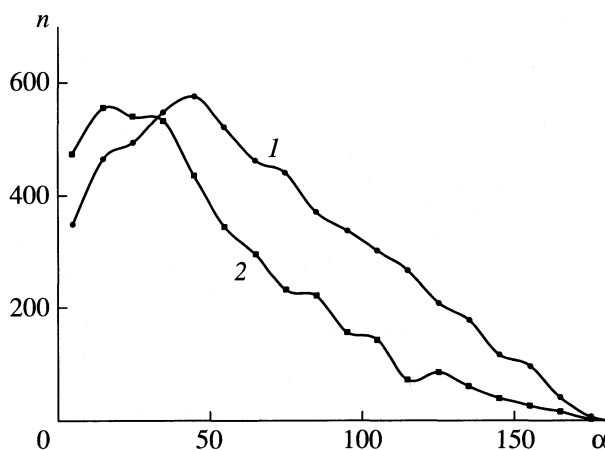


Рис. 9. Распределение углов отклонения жестких шаров при соударениях в модели жестких сфер. Коэффициент упаковки 0.4265, $x_1 = 0.5$, $m_2/m_1 = 3$; 1 – легкий изотоп, 2 – тяжелый.

ративным, и каждый атом колеблется вместе со своим окружением, так что вместо отношения масс изотопных атомов следует взять отношение масс этих атомов вместе с их координационными сферами. Такое объяснение было предложено впервые в [34]. Однако оно не согласуется с тем, что изотопный эффект довольно мал также и в случае системы жестких сфер, где кооперативность, обусловленная взаимодействием на расстоянии [34], отсутствует. Мы полагаем, что низкие значения изотопного эффекта объясняются отмеченной выше корреляцией направлений последовательных смещений частиц.

Итак, расхождение с экспериментальными данными [8, 10–12] для массового эффекта нельзя объяснить недостатками компьютерного расчета. Мы считаем, что применявшиеся до настоящего времени экспериментальные методы измерения массового эффекта в жидких металлах недостаточно точны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McAlister S.P., Crozier E.D., Cochran J.F.* // J. Phys. F.: Metal Phys. 1976. V. 6. № 8. P. 1415.
2. *Longuet-Higgins H., Pople J.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. P. 884.
3. *Vadovic C.J., Colver C.P.* // Phil. Mag. 1971. V. 24. № 189. P. 509.
4. *Al-Chalabi H.A., McLaughlin E.* // Mol. Phys. 1970. V. 19. № 5. P. 703.
5. *Белащенко Д.К.* Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970. 397 с.
6. *Ott A., Lodding A.* // Z. Naturforsch. 1965. B. 20a. № 12. S. 1578.
7. *Lovenberg L., Lodding A.* // Ibid. 1967. B. 22a. № 12. S. 2077.
8. *Murday I.S., Cotts R.M.* // Ibid. 1971. B. 26a. № 1. S. 85.
9. *Ban N.T., Randall C.M., Montgomery D.J.* // Phys. Rev. 1962. V. 128. № 1. P. 6.
10. *Krueger G.J., Mueller-Warmuth W., Klemm A.* // Z. Naturforsch. 1971. B. 26a. № 1. S. 94.
11. *Лозовой В.И., Оглобля В.И.* // Докл. АН УССР. Сер. А. 1979. № 10. С. 870.
12. *Лозовой В.И., Оглобля В.И.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1980. № 4. С. 53.
13. *Frohberg G., Kraatz K.-H., Wever H.* // Proc. 5th European Symp. on Material Sciences under Microgravity. Schloss Elmau. 5–7 Nov. 1984. P. 201.
14. *Рудман Л.Э., Матюхин Б.П., Белащенко Д.К., Борисов А.П.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 5. С. 1092.
15. *Alder B., Wainwright T.* // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 1208.
16. *Bearman R.J., Jolly D.L.* // Mol. Phys. 1981. V. 44. P. 665.
17. *Nuevo M.J., Morales J.J., Heyes D.M.* // Phys. Rev. E. 1995. V. 51. P. 2026.
18. *Kluge M., Schober H.R.* // Ibid. 2000. V. 62. № 1. P. 597.
19. *Братковский А.М., Вакс В.Г., Кравчук С.П., Трефилов А.В.* Межионные потенциалы и структурный фактор в жидких щелочных металлах. Препринт ИАЭ им. И.В. Курчатова № ИАЭ-3392/9. М., 1981.
20. *Bratkovsky A.M., Vaks V.G., Kravchuk S.P., Trefilov A.V.* // J. Phys. F: Metal Phys. 1982. V. 12. № 7. P. 1293.
21. *Белащенко Д.К., Гинзбург А.С.* // ЖЭТФ. 1999. Т. 115. № 1. С. 50.
22. *Schommers W.* // Phys. Lett. 1973. V. 43A. P. 157.
23. *Schommers W.* // Phys. Rev. 1983. V. 28A. P. 3599.
24. *Белащенко Д.К., Гинзбург А.С., Менделев М.И.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 669.
25. *Белащенко Д.К.* // Там же. 2001. Т. 75. № 1. С. 89.
26. *van der Lugt W., Alblas B.P.* Structure factor of liquid alkali metals. Handbook of thermodynamic and transport properties of alkali metals. Oxford: L. etc.: Blackwell Sci. Publications, 1985. Ch. 5.1. P. 299.
27. *Белащенко Д.К.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 5. С. 786.
28. *Canales M., Gonzales L.E., Padro J.A.* // Phys. Rev. E. 1994. V. 50. № 5. P. 3656.
29. *Gonzales Miranda J.M.* // Physika. 1987. V. 144B. № 2. P. 105.
30. *Белащенко Д.К.* // Металлы. 1985. № 6. С. 46.
31. *Waseda Y.* The Structure of Non-Crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids. N. Y.: McGraw-Hill. 1980.
32. *Шемля М., Перье Ж.* Разделение изотопов. М.: Атомиздат, 1980.
33. *Белащенко Д.К.* // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169. № 4. С. 361.
34. *Klemm A.* // J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 1963. V. 60. P. 237.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 546.26.162:542.943:547.21:547.29

ОБРАЗОВАНИЕ НОРМАЛЬНЫХ НАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И УГЛЕВОДОРОДОВ, АЛМАЗНОЙ И ГРАФИТОВОЙ ФАЗ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИИ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} ПРИ 7 ГПа И 900°C

© 2002 г. А. Н. Пушкин, А. П. Руденко, А. А. Беззубов, О. К. Гулиш,
А. А. Лушов, О. В. Болтали

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

Поступила в редакцию 22.05.2001 г.

Установлено, что при выдержке в течение 15 мин при 7 ГПа и 900°C кристаллический фуллерен C_{60} , предварительно модифицированный при 100°C и атмосферном давлении в O_2 и H_2 , подвергается окислительному гидрато-диспропорционированию с образованием карбоновых кислот C_6 – C_{16} и углеводородов C_{21} – C_{28} и гидро-диспропорционированию с образованием углеводородов C_{21} – C_{28} соответственно. Отмечено, что и в том, и в другом случаях алкильные группы карбоновых кислот и углеводородов имеют нормальное строение; параллельно с этими процессами исчезает кристаллическая фаза фуллерена и образуется фаза графита; образование алмазной фазы отмечено только в случае модифицирования C_{60} водородом. Выявлен новый процесс алмазообразования в результате гидро-диспропорционирования $C_{60}H_x$ на алмазоуглеводороды $C_{алм}H_y$ и насыщенные углеводороды C_nH_{2n+2} .

В работе [1] было показано, что при частичном окислении кристаллического фуллерена C_{60} молекулярным кислородом в присутствии следов воды при 520°C без катализаторов и атмосферном давлении, основная часть фуллерена окисляется до CO_2 , а 1/2000 часть дает наряду с CO_2 разные водород(кислород)содержащие продукты окислительного гидрато-диспропорционирования углерода молекулы C_{60} . Среди таких продуктов обнаружены капроновая кислота, нафталин и метилнафталины, бензофенон и 6,7-диметил-5,7-октадиен-2-ол, 2-феноксизтанол и диметилфталат.

С учетом данных [2] по образованию полициклических ароматических углеводородов при частичном окислении графита кислородом со следами воды, образование указанных веществ в [1] было объяснено как вырезание углеродного каркаса соответствующих молекул из полиуглеродной сетки молекулы C_{60} при декарбоксилировании промежуточно образующихся поликарбоновых кислот. При этом собственно и происходит диспропорционирование атомов углерода C_{60} на наиболее гидрогенизированные атомы, входящие в водород(кислород)содержащие продукты, и на более окисленные атомы в диоксиде углерода.

Представляло интерес выяснить, идет ли обнаруженный в [1] процесс диспропорционирования фуллерена при жестких p – T -параметрах, при которых обычно осуществляется синтез алмаза из графита, и как влияет на процесс алмазообразования

предварительное окислительное и восстановительное модифицирование фуллерена C_{60} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования при жестких p – T -параметрах брали два образца кристаллического фуллерена C_{60} , полученного методом испарения графита в атмосфере гелия при 50–200 Торр и извлеченного толуолом в аппарате Сокслета. Образцы подвергали предварительному окислительному и восстановительному модифицированию в точной установке с кварцевым реактором.

Образец I. Порошок кристаллического фуллерена обрабатывали при 100°C током O_2 (без очистки от примесей H_2O) в течение 1 ч. Масса образца до и после модифицирования составила 72 и 71 мг соответственно.

Образец II. Порошок кристаллического фуллерена обрабатывали при 100°C током H_2 (также без очистки от примесей H_2O) в течение 1 ч. Масса образца до и после модифицирования составила 64 и 63.5 мг соответственно.

Каждый из образцов помещали в Та-ампулу камеры типа “тороид” установки для опытов при сверхвысоком давлении (СВД) и высокой температуре [3], и по существующей методике проводили опыты при 7 ГПа и 900°C с выдержкой 15 мин. Использование Та-ампулы позволяло существенно уменьшить проникновение в испытуемый образец посторонних примесей из стенок камеры.

Таблица 1. Содержание органического вещества, экстрагируемого хлороформом, в образцах 1 и 2 после опытов при 7 ГПа, 900°C; 15 мин

Образец	m , мг	m_1 , мг	m_2 , мкг	c , мас. %
I	67	25	1.495	0.006
II	59	29	0.458	0.002

Обозначения: m – масса образца; m_1 – масса образца, взятого для экстрагирования; m_2 – масса экстрагированного хлороформом вещества; c – содержание органических веществ в образце.

Таблица 2. Выход (мкг/г) органического вещества, экстрагированного хлороформом из образцов I и II после выдерживания в течение 30 мин при 900°C и 7 ГПа по результатам хромато-масс-спектрометрического анализа

n	$C_nH_{2n+1}COOH$	n	C_nH_{2n+2}	
	I		I	II
6	1.7	21	3.8	0.7
7	0.7	22	5.2	2.1
8	0.9	23	6.2	1.9
9	1.3	24	7.1	2.7
10	0.6	25	6.5	2.5
12	1.1	26	7.5	2.4
14	2.2	27	6.7	2.2
16	2.7	28	5.6	1.3

Примечание. При других значениях n указанные вещества не обнаружены.

Давление и температуру определяли по предварительно построенным калибровочным графикам, данные для которых получали при комнатной температуре (по давлению) и при различных давлениях (по температуре).

Из половины каждого полученного образца производили экстракцию органических веществ хлороформом (табл. 1). Хлороформные экстракты по методике, описанной в [1], анализировали методом хромато-масс-спектрального анализа на газовом хроматографе Хьюлетт–Паккард с масс-селективным детектором HP 5972. Полученные спектры приведены на рисунке. Там же для сравнения приведены хромато-масс-спектрограммы исходного фуллерена C_{60} и органического вещества, экстрагированного хлороформом после частичного окисления фуллерена кислородом при 520°C и атмосферном давлении, полученные в [1]. Состав выделенных при экстрагировании органических веществ в образцах I и II приведен в табл. 2. Следует подчеркнуть, что все идентифицированные насыщенные карбоновые кислоты и насыщенные углеводороды имеют нормальное строение алкильных радикалов.

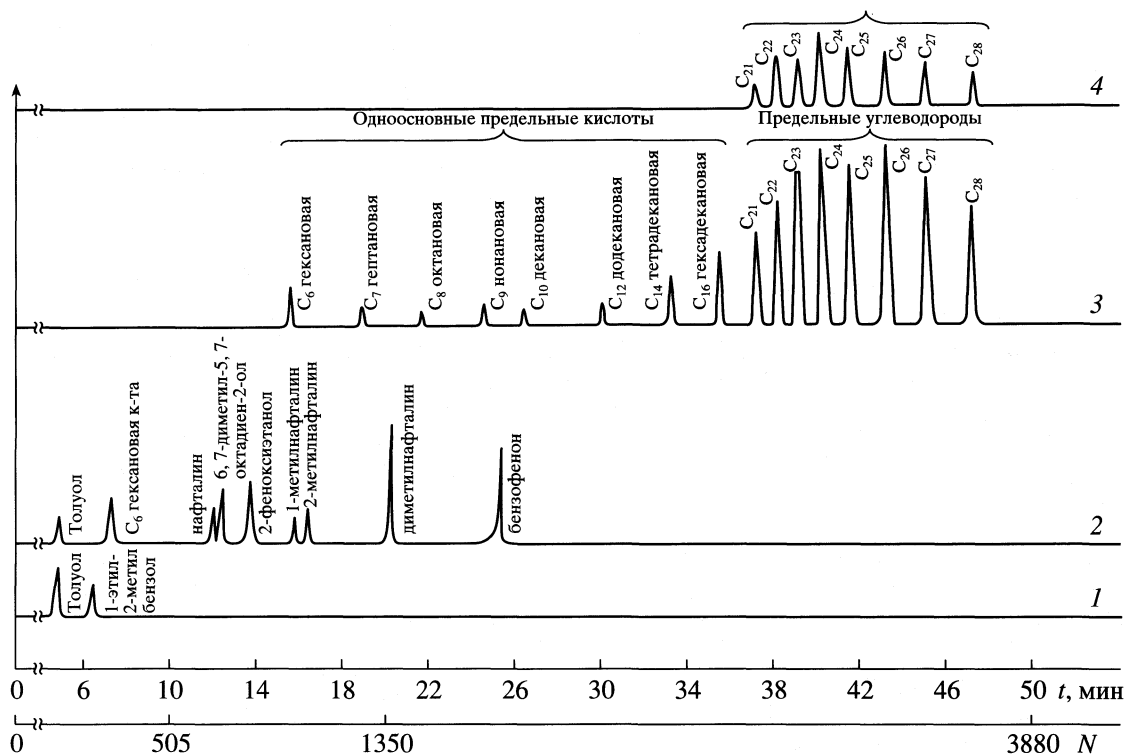
Отметим, кроме того, отсутствие в продуктах окислительного гидрато-диспропорционирования C_{60} (образец I) карбоновых кислот с числом атомов углерода $n < 6$ и $n > 16$, а также отсутствие кислот с нечетным числом атомов углерода при $n > 10$.

Часть образцов I и II после опытов при 7 ГПа и 900°C анализировали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Дрон-2.0 с использованием CuK_{α} -излучения и Ni-фильтра. Полученные данные показывают, что кубическая алмазная фаза содержится только во втором образце (предварительно модифицированном водородом), фаза же графита содержится в обоих образцах; фуллерен отсутствует в обоих образцах. Установленное отсутствие кристаллических фаз фуллерена согласуется с наблюдением авторов работы [4] показавших, что кристаллическая фаза фуллерена при СВД и температуре выше 800°C исчезает.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что окислительное гидрато-диспропорционирование C_{60} на водород(кислород)содержащие продукты и диоксид углерода, установленное в [1] протекает по-разному при атмосферном и сверхвысоком давлениях. Как следует из рисунка и табл. 2, в этих случаях единственным общим продуктом диспропорционирования является только капроновая кислота ($C_6H_{11}COOH$), а вместо ароматических углеводородов и их производных и других более сложных “молекулярных вырезок” (например, 6,7-диметил-5,7-октадиен-2-ола), образующихся при атмосферном давлении, при СВД получаются, наряду с капроновой кислотой, только другие жирные карбоновые кислоты с нормальной углеродной цепью и большим числом углеродных атомов вплоть до C_{16} , а также насыщенные нормальные углеводороды C_nH_{2n+2} с $n = 21–28$. Никаких других продуктов, в том числе карбоновых кислот и углеводородов с иным числом атомов углерода и другой структурой алкильной группы, кроме нормальной, не найдено. Такая высокая избирательность процесса, когда образуются только карбоновые кислоты $C_6–C_{16}$ и только насыщенные углеводороды $C_{21}–C_{28}$ с нормальной цепью алкильного радикала, свидетельствует о высокой степени самоорганизации переходного состояния исследуемого процесса, обеспечивающей строго определенный его результат. Ведь при этом должны действовать факторы, исключющие получение продуктов с другим числом атомов углерода и других структурных изомеров алкильного радикала, которых существует великое множество (например, углеводород $C_{20}H_{42}$ имеет 366319 изомеров).

Что касается установленной особенности изомерии алкильных радикалов, можно предполо-



Хромато-масс-спектрограммы в режиме полного ионного тока для экстрактов образцов фуллерена C_{60} , обработанных в различных условиях. Начальная температура нагрева колонки 70 (1, 2) и 40°C (3, 4); N – число сканов; 1 – исходный C_{60} ; 2 – модифицированный молекулярным кислородом при 520°C и атмосферном давлении в течение 30 мин; 3 и 4 – соответственно образцы I и II, выдержанные под давлением 7 ГПа при 900°C в течение 15 мин.

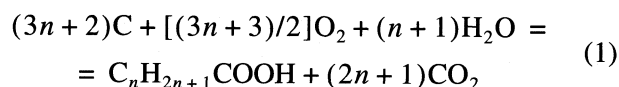
жить, что жесткие p – T -параметры способствуют установлению равновесий наиболее термодинамически выгодных превращений (образование нормальной цепи углеводорода по сравнению с другими изомерами). Однако без учета специфики кинетических факторов и процессов самоорганизации реакционной системы нельзя понять ни отбор определенной изомерии, ни образование, ни запрет на образование определенных продуктов.

Из полученного материала видно также существенное различие влияния предварительного окислительного и восстановительного модифицирования C_{60} на процесс алмазообразования из фуллерена при жестких p – T -параметрах. При окислительном модифицировании алмазная фаза не образуется в отличие от случая предварительной обработки C_{60} водородом. Как и ожидалось, после предварительной обработки образца II водородом в хлороформном экстракте (рисунок, табл. 2) нет карбоновых кислот, однако, углеводороды C_{21} – C_{28} , обнаруженные при предварительном окислительном модифицировании, имеются, хотя их выход в 3–5 раз меньше, чем при окислительном модифицировании. Обращает на себя внимание факт, что это та же самая группа насыщенных углеводородов C_{21} – C_{28} , что и в окислительном гидрато-диспропорционировании. Оче-

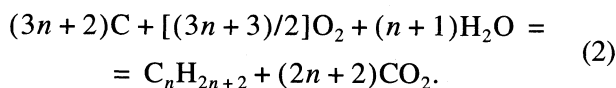
видно, в механизме образования углеводородов C_{21} – C_{28} при СВД в окислительных и восстановительных условиях существуют общие кинетические факторы, определяющие образование этой группы углеводородов в том и другом случаях. Целесообразно обсудить указанные вопросы отдельно.

Образование насыщенных карбоновых кислот и углеводородов в результате окислительного гидрато-диспропорционирования углерода фуллерена при жестких p – T -условиях

Ранее было установлено [1, 2], что для образования одной C–H-связи в водородсодержащем продукте окислительного гидрато-диспропорционирования полиуглеродной сетки фуллерена или графита необходимо окислить до CO_2 два атома углерода этой “сетки”, окружающей “молекулярную вырезку”. На основании этого можно рассчитывать стехиометрию процессов окислительного гидрато-диспропорционирования углерода C_{60} до карбоновых кислот



и до углеводов

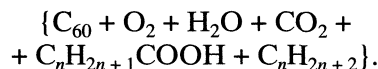


Из данных рисунка и табл. 2 видно, что карбоновые кислоты и углеводороды образуют две группы молекул, различающихся по числу атомов углерода (C_6 – C_{16} и C_{21} – C_{28} соответственно). Зная, что эти вещества образовались при жестких p – T -параметрах и после опыта существуют в образце I в готовом виде, который не могут изменить условия их экстрагирования хлороформом, и, предполагая, что углеводороды получаются из соответствующих промежуточных карбоновых кислот по реакции (2), можно утверждать, что выделенные карбоновые кислоты C_6 – C_{16} в условиях своего получения устойчивы к декарбоксилированию по (2), а карбоновые кислоты C_{22} – C_{29} (предшественники углеводородов C_{21} – C_{28}) неустойчивы и декарбоксилировались по (2) с образованием соответствующего углеводорода и CO_2 .

Причина такого различия в устойчивости к декарбоксилированию карбоновых кислот C_6 – C_{16} и C_{22} – C_{29} , вероятно, связана с особенностями кинетических условий и деталями молекулярного механизма их образования, что становится очевидным (табл. 2) при учете стехиометрии образования соответствующих карбоновых кислот по процессу (1). Оказывается, для образования карбоновых кислот C_6 – C_{16} достаточно углерода одной молекулы C_{60} . При этом из одной молекулы C_{60} может получиться либо три молекулы кислот C_6 – C_7 , либо две молекулы кислот C_6 – C_{10} и только одна молекула кислот C_{11} – C_{17} . Для образования же промежуточных карбоновых кислот C_{22} – C_{29} не хватает углерода одной молекулы C_{60} и требуется еще одна молекула C_{60} . Так как процесс окислительного гидрато-диспропорционирования (1) фуллерена протекает внутримолекулярно, вовлечение углерода другой молекулы C_{60} возможно лишь в случае окисления димера $(C_{60})_2$ или полимера $(C_{60})_n$. Расчет показывает (табл. 2), что предельная величина $n = 29$ связана с приближением к полному исчерпанию углерода и второй молекулы C_{60} в димере. Справедливость такой трактовки подтверждается фактом образования разных полимеров фуллерена в условиях СВД [4]. В полимере $(C_{60})_n$ соприкасающиеся шары молекул C_{60} сшиваются двумя циклобутановыми С–С-связями.

Следовательно, фактором, определяющим образование группы карбоновых кислот C_6 – C_{16} и углеводородов C_{21} – C_{28} и различия в устойчивости карбоновых кислот C_6 – C_{16} и C_{22} – C_{29} к декарбоксилированию, является локализация процесса окислительного гидрато-диспропорционирования в пределах одной молекулы C_{60} или его распространение на другие молекулы в полимере $(C_{60})_n$.

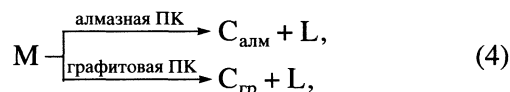
Другим фактором, обуславливающим локализацию процесса окислительного гидрато-диспропорционирования в пределах одного или нескольких полиуглеродных “шаров” фуллерена в полимере $(C_{60})_n$ является создание сверхкритического конденсированного состояния всех компонентов системы



В образующейся при этом своеобразной твердофлюидной плазме наряду и вместо процессов окислительного гидрато-диспропорционирования C_{60} через промежуточное образование поликарбоновых кислот (1) могут происходить разрывы С–С-связей фуллерена в результате конверсии



а также процессы поликонденсации (ПК) с использованием в качестве мономеров (М): $CO + H_2$, $C_nH_{2n+1}COOH$ и C_nH_{2n+2} :



которые, как показано в [5, 6], могут привести к образованию алмазного или графитового вещества и легких молекул L (H_2O , CO_2 , H_2 и др.).

При сочетании процессов поликонденсации, имеющих необратимый характер, с процессами конверсии любых органических веществ и полиуглеродов (3) могут устанавливаться квазиобратимые маршруты поликонденсации, приводящие к повышению избирательности образования отдельных продуктов (например, нормальных насыщенных углеводородов), повышению совершенства кристаллической решетки ультрадисперсных кристаллов графита и алмаза, получающихся в (4), и к облегчению достижения равновесий (например, получение C_nH_{2n+2} в виде наиболее термодинамически устойчивого изомера с неразветвленной углеродной цепью).

*Образование алмазной фазы
и насыщенных углеводородов C_{21} – C_{28}
в результате гидро-диспропорционирования
 $C_{60}H_x$ при жестких p – T -параметрах*

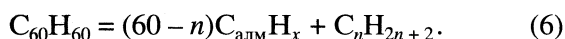
Прямое превращение фуллерена в алмазное вещество при СВД в случае образца II, по-видимому, обеспечивается предварительным гидрированием фуллерена



где $x \rightarrow 60$. При этом исходное валентное состояние углерода фуллерена sp^2 переходит в состояние sp^3 , аналогичное гибридизации валентных электронов углерода в алмазе. Возможность гидрирования фуллерена отмечалась в [7]. Для созда-

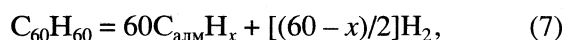
ния твердо-флюидной плазмы $\{C_{60} + H_2\}$ в опыте при СВД не обязательно было иметь в исходном веществе химически связанный по (5) водород, а достаточно было ввести его в любой конденсированной форме. Это и имело место в условиях нашего эксперимента, ибо в ИК-спектрах модифицированного водородом образца C_{60} не было обнаружено полосы поглощения C–H-связей.

Образование алмазной фазы и насыщенных нормальных углеводородов C_{21} – C_{28} в образце II при 7 ГПа и 900°C в течение 15 мин может быть связано с осуществлением процесса прямого гидро-диспропорционирования $C_{60}H_{60}$ на алмазную фазу и углеводород

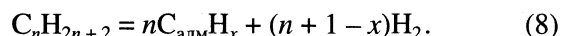


Образующаяся при этом алмазная фаза в виде алмазных кластеров с числом атомов углерода от 32 до 49 должна содержать, согласно [5], химически связанный водород в виде поверхностных групп $\geq C-H$. Это – так называемые [5] “алмазо-углеводороды”, т.е. высокодисперсные молекулярные, коллоидные алмазы с наноразмером частиц. Число атомов углерода в образующихся по (6) алмазных кластерах должно быть связано с числом атомов углерода в образующихся углеводородах и составляет 32–49 при осуществлении процесса (6) в пределах одной молекулы C_{60} и большее число в случае двух и больше молекул C_{60} в полимере $(C_{60})_x$.

Наряду с процессом (6) при 7 ГПа и 900°C может протекать процесс алмазной поликонденсации $C_{60}H_{60}$ с образованием алмазоуглеводородов и дегидрогенизацией избыточного водорода



а также процесс алмазной поликонденсации насыщенных углеводородов



Возможность процесса (8) согласуется с известными фактами химического алмазного синтеза из

насыщенных углеводородов [8, 9] и влиянием избыточного водорода на алмазный синтез [10].

Осуществление процессов алмазного синтеза (7) и (8) наряду с процессом прямого гидро-диспропорционирования (6), очевидно, может объяснить неэквивалентность выходов алмазного вещества и насыщенных углеводородов (выходы C_nH_{2n+2} при восстановительном модифицировании в 3–5 раз меньше, чем в случае окислительного). Отсутствие алмазообразования при предварительном окислительном модифицировании (образец I) свидетельствует о выходе условий из рамок оптимального окислительного потенциала этого процесса, обсуждавшегося в [5]. Осуществление же графитовой поликонденсации в обоих случаях также согласуется с теорией [5, 6], так как пределы вариаций окислительно-восстановительных условий успешного осуществления графитовой поликонденсации значительно шире, чем алмазной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зенин Н.Н., Пушкин А.Н., Руденко А.П. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2142.
2. Пушкин А.Н., Руденко А.П. // ХТТ. 1998. № 6. С. 69.
3. Khvostantsev L.G., Vereschagin L.E., Novikov A.P. // High Temp-High Press. 1977. V. 9. P. 637.
4. Margues L., Hodeau J.-L., Perroux M. et al. // Electrochem. Soc. Inc. 1995. V. 2. 95–10. P. 906.
5. Руденко А.П., Кулакова И.И., Скворцова В.Л. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 2. С. 99.
6. Kulakova I.I., Rudenko A.P. // Proc. 4th Intern. Symp. on Diamond Films and Related Materials. Kharkov, 1999. P. 61.
7. Ismail I.M.K., Rodgers S.L. // Carbon. 1992. V. 30. № 2. P. 229.
8. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: Наука, 1977. 115 р.
9. Matsumoto S., Sato Y., Kamo M., Setaka N. // Jap. J. Appl. Phys. 1982. V. 21. P. 219.
10. Spitsyn B.V., Builov L.L., Derjaguin B.V. // Cryst. Growth. 1981. V. 52. P. 219.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 532.6

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МИКРОРЕЛЬЕФ ПОВЕРХНОСТИ
АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИИ

© 2002 г. С. Н. Новиков, Л. И. Сулакова, О. В. Корункова

Всероссийский научно-исследовательский институт полиграфии, Москва

Поступила в редакцию 28.05.2001 г.

Для исследования морфологии и электрической микроструктуры различных анодно-оксидных пленок на алюминии использованы методы зондовой сканирующей силовой и емкостной микроскопии. Показано, что малым основным элементом, образующим текстуру анодно-оксидных пленок, как тонких (0.05 мкм), так и толстых (0.8 мкм) оксидных пленок, является дископодобное образование (“зерно”) с размерами $\sim 200 \times 200 \times 30$ нм.

Отмечено, что при наличии на поверхности анодно-оксидных пленок грубого рельефа емкость (и, следовательно, потенциал поля) имеет резкие флуктуации в окрестности грубых (~ 5 – 8 мкм) пор. Это приводит к несовпадению изображений поверхности, полученных путем сканирующей силовой и емкостной микроскопии (эффект “обратного контраста”). Появление “обратного контраста” коррелирует с возрастанием поверхностного потенциала, измеренного независимым методом. Серия экспериментов, проведенных в атмосферных условиях при различных расстояниях от конца кантилевера до поверхности анодно-оксидных пленок, показала, что влияние поля поверхности обнаруживается на больших расстояниях (до 0.7 мкм). Показано, что повышение температуры эксперимента до 120°C приводит к исчезновению “обратного контраста”, т.е. изображения в полуконтактной моде (сканирующая силовая микроскопия) и бесконтактной моде (сканирующая емкостная микроскопия) становятся идентичными. Полученные результаты позволяют связать наблюдаемое на наноуровне формирование электростатической неоднородности поверхности анодно-оксидных пленок с сорбцией молекул воды при атмосферных условиях.

Работа [1] посвящена исследованию потенциала поверхности (ПП) анодно-оксидных пленок (АОП) на алюминии в атмосферных условиях. Показано, что величина ПП, определяемая из измерений контактной разности потенциалов, зависит от морфологии АОП и толщины оксидного слоя. Высказано предположение о том, что основной причиной, обуславливающей возникновение отрицательного ПП, является образование системы молекулярных ассоциатов (кластеров) воды на адсорбционных центрах поверхности. Роль последних в случае АОП на алюминии могут играть координационно-ненасыщенные связи ионов Al^{4+} , число которых возрастает при увеличении толщины пленки [1]. В [2] проведено изучение гидрофильных и гидрофобных АОП на алюминии с помощью методов зондового силового сканирующего микроскопа и зондового сканирующего емкостного микроскопа.

Задачей настоящей работы является микроскопическое исследование АОП на алюминии, имеющих существенно различные значения поверхностного потенциала, с целью выяснения механизма формирования заряда поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа проводилась на образцах алюминиевой фольги (толщина 0.3 мм), одна из поверхностей ко-

торых подвергалась анодному оксидированию. Экспериментальные образцы были аналогичны тем, которые изучались в [1]. Для изучения электрического микрорельефа поверхности АОП на алюминии нами использовались зондовая сканирующая силовая и емкостная микроскопия. Известно, что основным условием при этом является последовательное применение сканирующей силовой (ССМ) и емкостной микроскопии (СЕМ) на одном и том же участке поверхности (двухпроходная методика [3]).

При первом сканировании (ССМ) фиксируется геометрический рельеф, во время второго (СЕМ) – электрический. Теория емкостного метода изложена в [4], методика исследования поверхности для АОП на алюминии приведена в [2]. Для исследования использовался зондовый микроскоп компании НТ-MDT (Зеленоград) Solver P47-SPM. В качестве измерительного сенсора применялся кремниевый кантилевер с монокристаллической кремниевой балкой на конце. Игла кантилевера имела высоту 7 мкм, угол сходимости 22° , радиус кривизны не более 10 нм, силовую константу 17.5 Н/м. Резонансная частота кантилевера составляла 210 кГц. Проводимость кантилевера обеспечивалась покрытием TiO толщиной 200 Å. Расстояние от поверхности исследуемого образ-

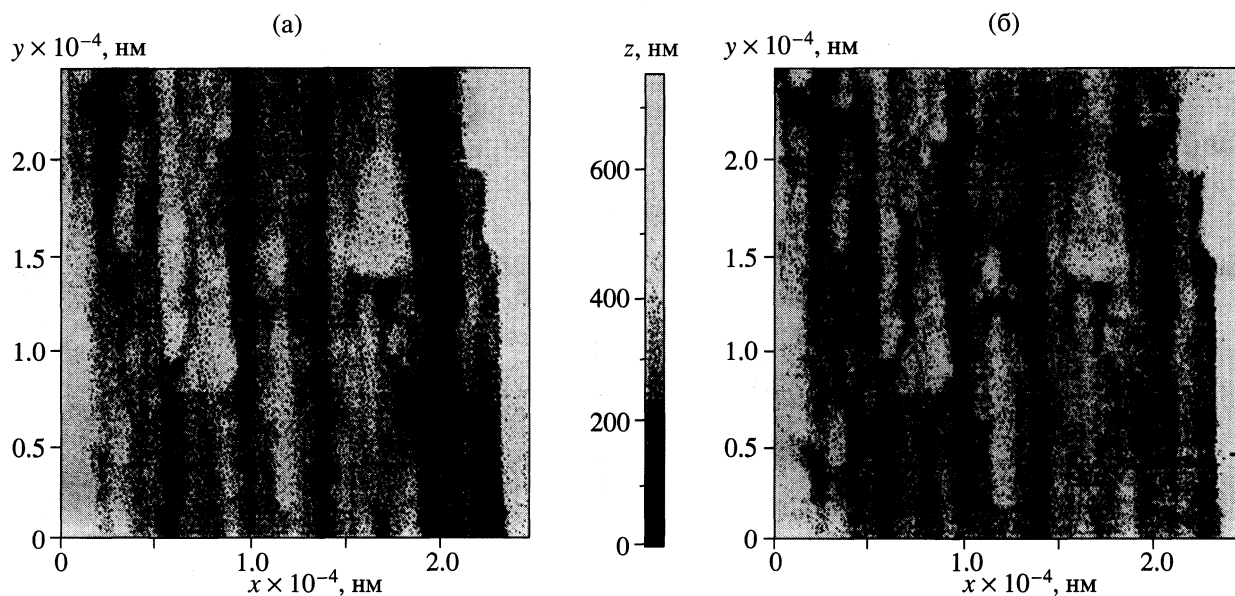


Рис. 1. Поверхность анодно-оксидной пленки образца 1 ($H = 5800 \text{ \AA}$), CSM (а), СЕМ (б).

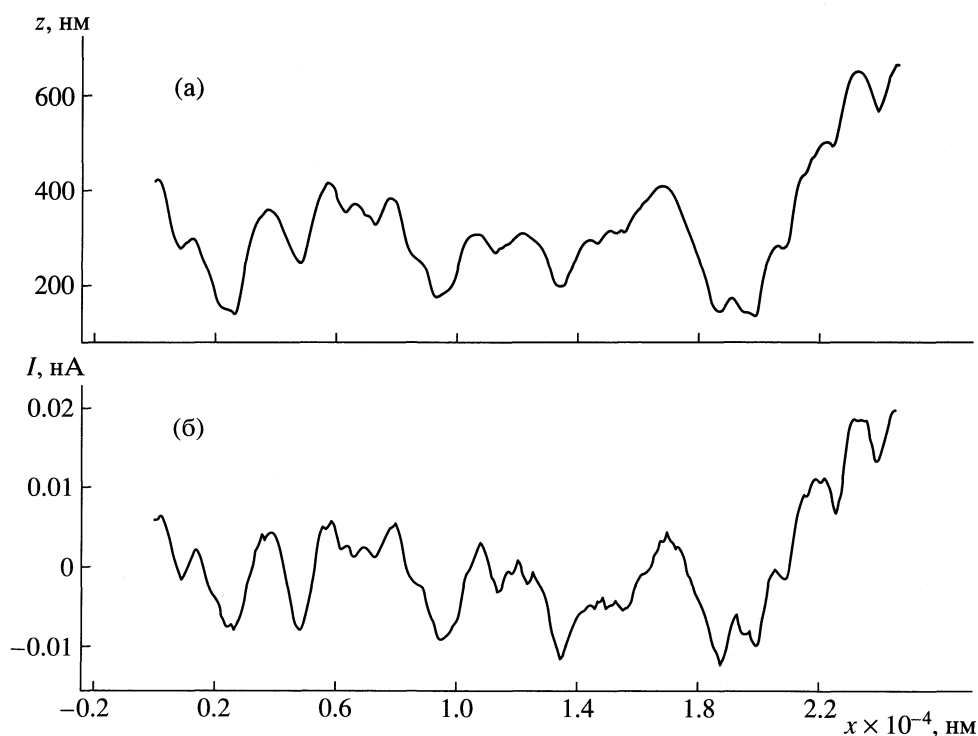


Рис. 2. Микропрофилограмма АОП образца 1. Обозначения см. рис. 1.

ца до конца иглы при работе в режиме измерения емкости (СЕМ) выбиралось оптимальным на основании серии экспериментов, описанных ниже.

При проведении работы также использовался растровый сканирующий электронный микроскоп S-806 фирмы Хитачи.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений представляют собой микрофотографии одного и того же участка поверхности исследуемого образца (рис. 1, 3), выполненные в полуконтактной (рис. 1а, 3а) и бесконтактной модах (рис. 1б, 3б), а также профили сечений изображений по заданной линии геометрического (рис. 2а, 4а) и электрического рельефа

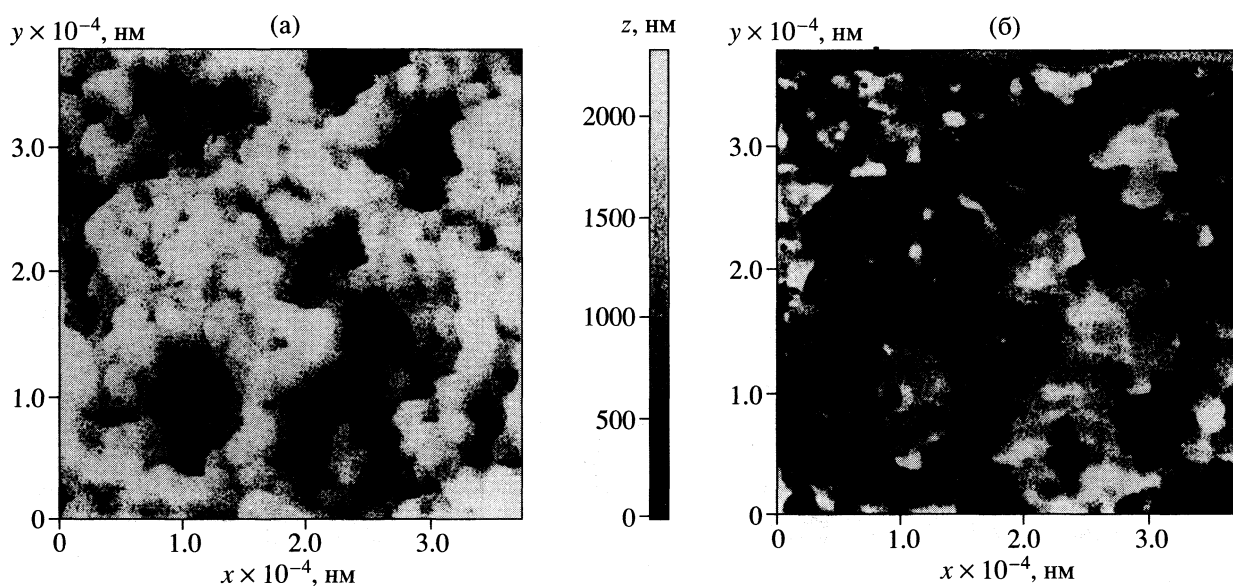


Рис. 3. Поверхность АОП образца 2 ($H = 5800 \text{ \AA}$). Обозначения см. рис. 1.

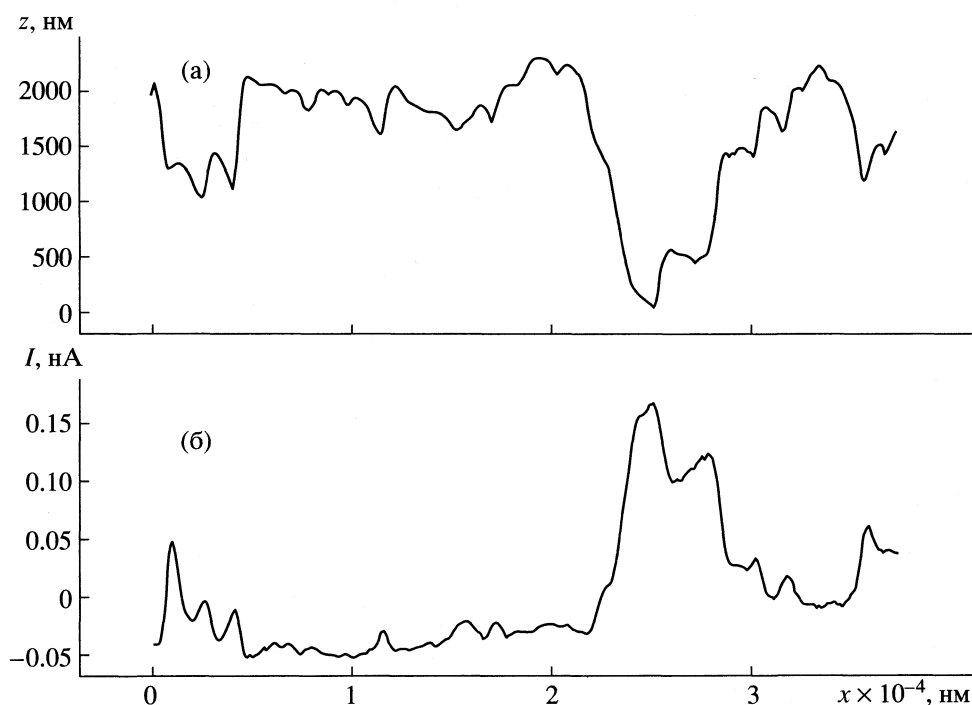


Рис. 4. Микропрофилограмма АОП образца 2. Обозначения см. рис. 1.

(рис. 2б, 4б) соответственно. В последнем случае величиной, характеризующей электрическое состояние поверхности, является значение фототока I , протекающего во вторичной цепи регистрации отраженного от поверхности кантилевера луча лазера. Эта величина характеризует взаимную емкость кантилевера и образца, т.е. степень неоднородности электрического поля поверхности или потенциал поверхности. Величина I зависит

от расстояния H между концом кантилевера и точкой на исследуемой поверхности. Величина H определяется спецификой поставленной задачи, а также рядом физических параметров измерительного устройства (диэлектрические свойства исследуемой поверхности, газовой среды и др.).

При рассмотрении больших (панорамных) полей зрения используются расстояния H порядка

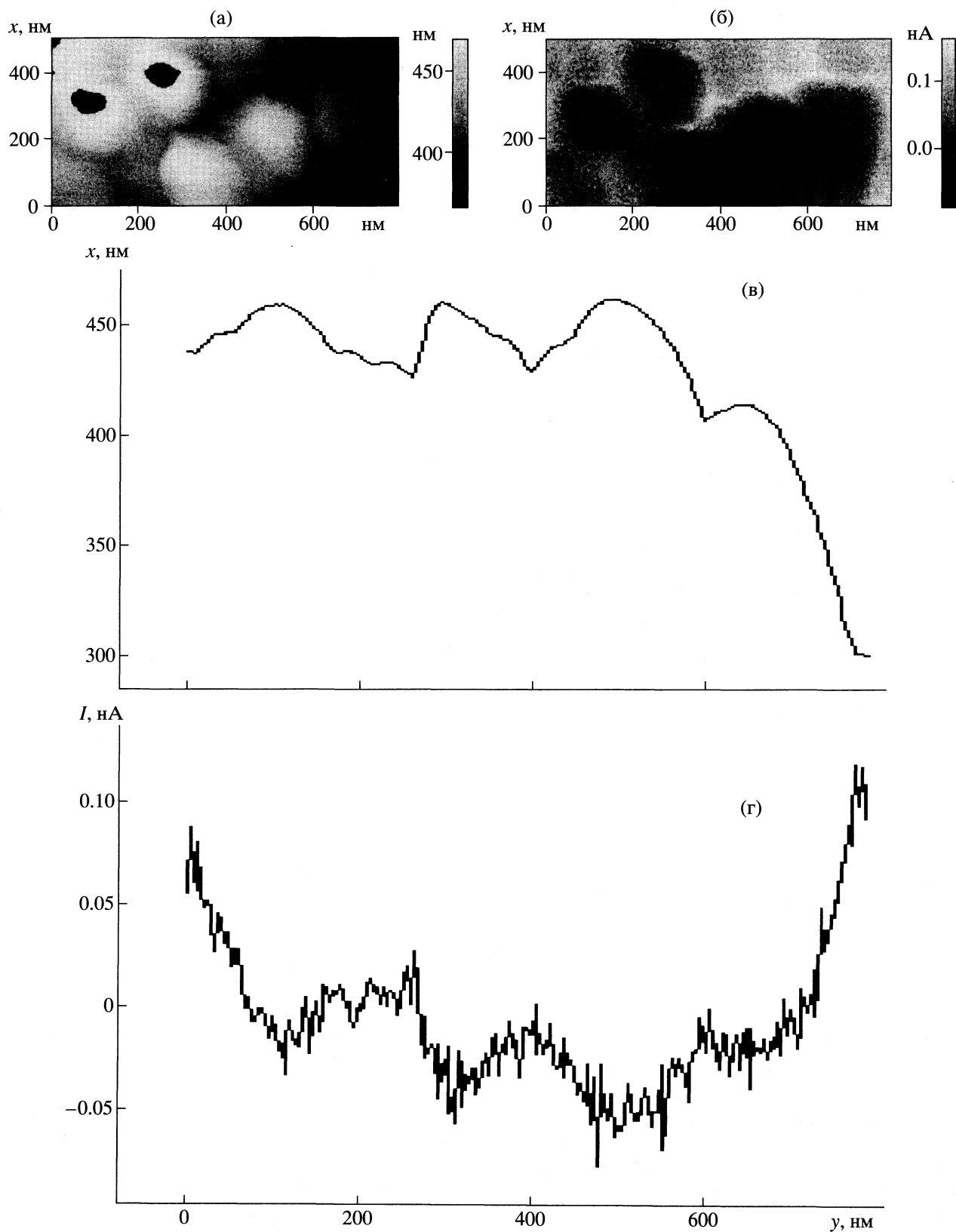


Рис. 5. Поверхность АОП образца 2 ($H = 500 \text{ \AA}$); а, б. – см. рис. 1, в – микропрофилограмма (ССМ), г – электрический микрорельеф (СЕМ).

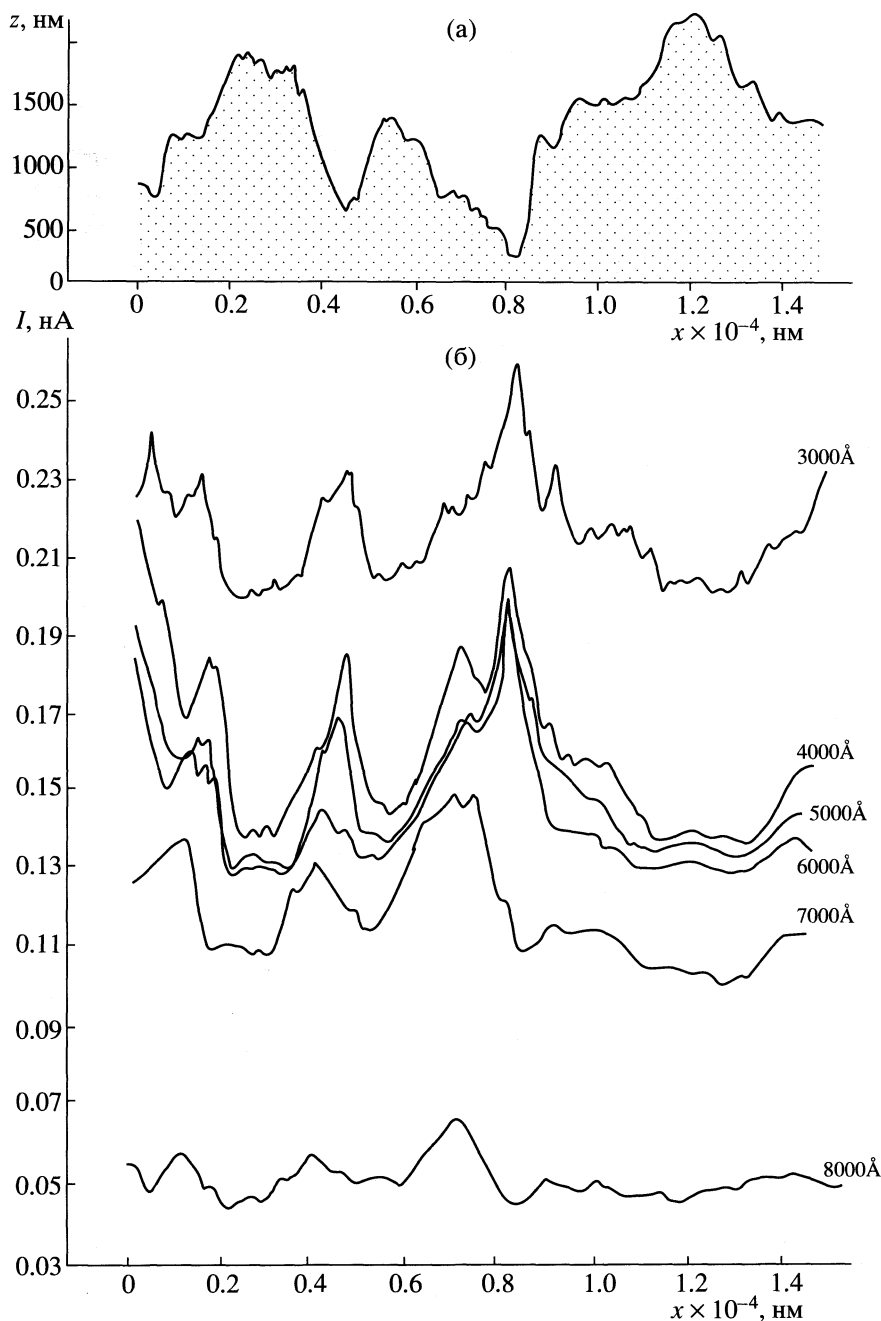


Рис. 6. Изменение электрического микрорельефа при различных расстояниях до поверхности H (образец 2); а – микропрофилограмма, б – электрический микрорельеф.

сотен нанометров; при изучении малых полей величина H должна быть уменьшена до сотен ангстрем. Поскольку в данной работе решалось две задачи (изучение электрического рельефа на наноровне и исследование электрического рельефа микронных площадок поверхности АОП, характеризующих поверхность в целом) расстояние H выбиралось для каждой задачи.

В первом случае эксперименты проводили при постоянном значении $H = 500 \text{ \AA}$ (рис 5). Во втором

случае была исследована зависимость тока I от расстояния до поверхности и выбрано оптимальное значение H , при котором потенциал достигает максимума. Для этого H изменяли от 0.1 до 1.0 мкм с шагом 0.1 мкм (рис. 6, 7). Для выяснения природы зависимости I от H аналогичная серия измерений $I = f(H)$ была проведена при 120°C (рис. 7).

Кривые профилей сечения могут служить лишь качественной локальной характеристикой поверх-

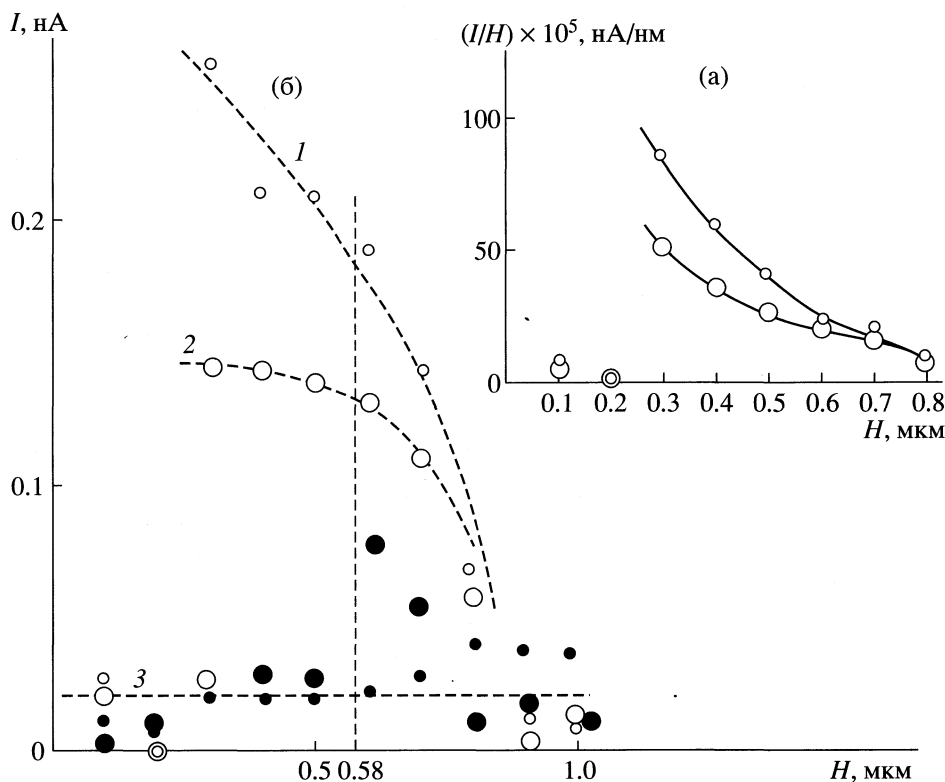


Рис. 7. Зависимости потенциала поверхности (а) и напряженности поля поверхности (б) от расстояния H ; 1 – область поры, 2 – область плоской поверхности, 3 – при $t = 120^\circ\text{C}$.

ности. Для количественной оценки среднего потенциала исследуемого образца были использованы величины I , усредненные по выделенной площади образцов размером $\sim 30 \times 30$ мкм². Для этого при статистической обработке изображений вычислялись следующие величины: средняя высота рельефа

$$R_{\text{cp}} = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} Z_{ij}, \quad Z = Z_{ij} - R_{\text{cp}};$$

микрошероховатость

$$R_u = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} |Z|;$$

средний ток

$$I_{\text{cp}} = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} I_{ij}, \quad I = I_{ij} - I_{\text{cp}}.$$

Результаты такой обработки для образцов, имеющих различные свойства АОП, приведены в таблице. Для сравнения в таблице приведены значения толщины АОП (h) и потенциала поверхности (U), независимо определенные в [1] для тех же образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно существующим представлениям [5], на границе раздела газ (пар) – твердое тело существует скачок электростатического потенциала, обеспечивающий стабильность электронов в решетке твердого тела. Даже в случае монокристаллических поверхностей работа выхода электрона состоит из двух частей: одна часть обусловлена природой металла; другая – определяется пространственным зарядом поверхности, который зависит от ориентации плоскостей на поверхности и определяет различную величину работы выхода при переходе от одной кристаллографической плоскости к другой. Таким образом, атомно-ступенчатая структура поверхности должна приводить к появлению пульсации поверхностного потенциала. При этом плотно упакованные грани имеют более высокие значения работы выхода, тогда как атомно-шероховатые или неплотно упакованные – низкие. Сорбция полярных мо-

Характеристики исследованных образцов

№	h , мкм [1]	$-U$, мВ [1]	R , нм	R_u , нм	I , нА
1	0.05	183	326	86	0.05
2	0.80	1250	1435	420	18.6

лекул на поверхности, в свою очередь, оказывает существенное влияние на величину работы выхода и вызывает усиление анизотропии потенциала поверхности. Таким образом, поверхности реальных твердых тел, имеющие мозаичную структуру, должны иметь неоднородный (пульсирующий) поверхностный потенциал. С этих позиций рассмотрим результаты, полученные в настоящей работе.

При изучении электрических свойств АОП представляло интерес определить основной малый элемент, составляющий текстуру поверхности в рассмотренных случаях тонкой (образец 1) и толстой (образец 2) оксидных пленок. С этой целью исследовалась поверхность указанных образцов при максимальном разрешении зондового микроскопа. Для этого на образцах 1 и 4 выбирались малые относительно плоские площадки размером $\sim 500 \times 500 \text{ нм}^2$ и изучались при расстоянии от конца кантилевера до поверхности $H = 500 \text{ \AA}$. Необходимо отметить трудоемкость такого исследования в связи со сложностью рельефа поверхности.

На рис. 5 приведены типичные результаты этих измерений. Эти исследования показали, что основной малый морфологический элемент как для образца 1, так и для образца 4, имеет дископодобную форму ("зерно", сжатое по оси Z) с размерами $\sim 200 \times 200 \times 30 \text{ нм}$. Сравнение изображений, полученных в полуконтактной (рис 5а, 5в) и бесконтактной (рис. 5б, 5г) модах, показывает, что в углублениях между отдельными зернами электрическое поле обладает более высоким потенциалом.

Таким образом, электрический рельеф поверхности на наноуровне имеет неоднородный характер, что согласуется с приведенными выше представлениями. Просмотр большого числа полей показал, что крупные детали рельефа на обоих образцах состоят из указанных элементарных зерен; они же выстилают полости крупных микронных пор. В обширной литературе, посвященной структуре АОП на Al, указывается, что основным малым элементом пористых пленок являются волокноподобные образования, нормальные к поверхности металла, пронизанные цилиндрическими порами. Как показали микроскопические исследования, поперечные размеры этих элементов оцениваются [6] от 20 до 100 нм.

Учитывая малую толщину исследуемой нами АОП (образец 1), можно предположить, что наблюдаемые нами зерна являются начальной стадией образования волокнистой текстуры. По данным электронно-микроскопического исследования для образца 1, имеющего тонкую АОП (0.05 мкм), основным элементом является зерно с размером $\sim 60 \text{ нм}$; в случае образца 2 имеет место более толстая пленка оксида (0.8 мкм), обладающая воло-

нисто-пористой текстурой, размер основных малых элементов которой (пор, зерен на поверхности) также близок к указанному выше для образца 1.

При исследовании среднего потенциала поверхности анодно-оксидных пленок с помощью сканирующего зондового микроскопа, необходимо рассматривать большие поля зрения (панорамные изображения). Поэтому была проведена специальная серия измерений для выбора оптимального расстояния между концом кантилевера и исследуемой поверхностью на образце 2. Первичные микрофотографии этого образца, полученные в полуконтактной и бесконтактной модах при $H = 5.8 \text{ мкм}$ показаны на рис. 3а и 4а. Это значение H было выбрано на основании серии измерений СЕМ при последовательном сближении конца кантилевера с поверхностью от $H = 1.0$ до 0.1 мкм через 0.1 мкм (рис. 6). При каждом приближении к поверхности проводился контроль геометрического рельефа в полуконтактной моде, что позволяло гарантировать постоянство изучаемого участка (микропрофилграмма этого участка показана на рис. 6а).

Профили сечений СЕМ изображений, полученные при различных H (рис. 6б), позволяют выявить распределение потенциала по нормали к поверхности. Из данных, приведенных на рис. 7а видно, что при больших расстояниях $H = 0.8\text{--}1.0 \text{ мкм}$ кантилевер практически не чувствует поля поверхности. При $H = 0.7\text{--}0.3 \text{ мкм}$ наблюдается постепенное возрастание I , что свидетельствует об увеличении потенциала поля по мере приближения к поверхности (рис. 7б).

Необходимо отметить, что рост ПП наблюдается, как в области поры (рис. 7) ($x = 0.7\text{--}0.9 \text{ мкм}$), так и на относительно ровном участке поверхности ($x = 1.1\text{--}1.3 \text{ мкм}$). При дальнейшем сближении иглы кантилевера с поверхностью ($H < 0.3 \text{ мкм}$) поверхностный потенциал резко падает до минимальных значений, что, по-видимому, свидетельствует о появлении пробоя.

Поскольку возникновение потенциала поверхности в анодно-оксидных пленках авторы объясняют влиянием сетки диполей сорбированной при атмосферных условиях воды [1], представляло интерес провести аналогичную, описанную выше, серию измерений при повышенной температуре, при которой молекулы H_2O могут быть десорбированы. Такая серия измерений была осуществлена при 120°C , (рис. 7б). Поверхностный потенциал (при 120°C) резко снижается до фоновых значений и практически не зависит от H . Это подтверждает на микроуровне справедливость предложенной авторами концепции о механизме формирования поверхностных пленок в АОП при атмосферных условиях.

Изображения поверхности образцов 1 и 2, приведенные на рис. 1а, 1б и 3а, 3б, а также профили

сечения изображений на рис. 2 а, 2б и 4 а, 4б показывают, что: для относительно ровной поверхности тонкой ($h = 0.05$ мкм) АОП образца 1 рельеф, полученный с помощью ССМ и СЕМ совпадает, т.е. распределение поверхностного потенциала однородно; для поверхности образца 2, имеющего АОП значительной толщины (0.8 мкм) и большое количество грубых ($\sim 5\text{--}10$ мкм) пор (результат специальной электрохимической обработки – операции “зернения”), рельеф, полученный с помощью ССМ и СЕМ, не совпадает, а именно, в области крупных пор наблюдаются зоны “обратного контраста”, свидетельствующие о флуктуациях поверхностного потенциала.

Причина появления зон “обратного контраста” становится понятной, если учесть различия в морфологии образцов 1 и 2. По результатам электронномикроскопического исследования тонкая пленка образца 1 состоит из упорядоченных цепочек зерен размером ~ 0.03 мкм, которые, по-видимому, представляют собой начальную стадию образования волокнисто-пористого слоя. Более толстый слой оксида образца 2 пронизан каналами пор, размер которых также может быть оценен в ~ 0.03 мкм. Естественно, количество молекул воды, сорбированное столь различными текстурами в атмосферных условиях, будет резко отличаться (см. адсорбционные характеристики изучаемых АОП в [1]) и, следовательно, влияние сорбированных диполей H_2O на потенциал поверхности также должно быть разным. Количество активных центров адсорбции молекул H_2O будет больше в случае образца 2, что, по-видимому, и приводит к флуктуациям потенциала поверхности (“обратному контрасту”) в области крупных пор, где влияние диполей H_2O суммируется. Результаты, приведенные на рис. 7, показывают, что потенциал поверхности в области поры (кривая 1), выше, чем на относительно гладкой поверхности (кривая 2).

Влияние геометрической текстуры на электрический рельеф различных АОП отражено в таблице, где приведены результаты микроскопических измерений потенциала, статистически усредненные по площади $\sim 30 \times 30$ мкм². Существует четкая корреляция между макроскопическими свойствами: толщиной анодно-оксидных пленок, потенциалом поверхности U , измеренными независимыми методами [1], и микроскопическими данными: геометрическим рельефом поверхности R , R_z , а также величиной I , характеризующей потенциал электростатического поля поверхности.

Таким образом, полученные в работе экспериментальные результаты микроскопического ис-

следования поверхности анодно-оксидных пленок на алюминии в атмосферных условиях позволяют сделать следующие выводы.

1. Основным малым элементом волокнисто-пористой текстуры изученных анодно-оксидных пленок на алюминии, является дискообразное образование (“зерно”, сжатое по одному измерению). Размер такого зерна равен $\sim 200 \times 200 \times 30$ нм. Такого рода морфологические малые элементы характерны, как для тонких оксидных пленок (0.05 мкм) на поликристаллическом алюминии, так и для пленок оксида средней толщины (0.8 мкм), имеющих развитую грубопористую (зерненую) поверхность ($d_{\text{пор}} \sim 5\text{--}10$ мкм).

2. Указанные элементы текстуры приводят к электрической неоднородности приповерхностного пространства: области, граничащие с промежутками между зернами, имеют более высокий электрический потенциал. В случае достаточно толстых пленок при грубопористой текстуре поверхности наблюдается усиление электрической неомогенности в области пор, что коррелирует с ростом среднего поверхностного потенциала таких образцов, измеренным независимым методом.

3. Отмечено возрастание поверхностного потенциала при приближении кантилевера к поверхности (при $H = 0.7\text{--}0.3$ мкм). Повышение температуры поверхности до 120°C привело к резкому снижению потенциала при всех значениях H , что связано, по-видимому, с десорбцией молекул воды с поверхности АОП.

4. Полученные данные подтверждают на наноуровне механизм формирования поверхностного потенциала в АОП на алюминии, основанный на влиянии системы молекулярных ассоциатов (кластеров) H_2O на электрический микрорельеф поверхности [1, 2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков С.Н., Сулакова Л.И., Корункова О.В. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1648.
2. Novikov S.N., Sulakova L.I., Korunkova O.V. // Russ. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 1. P. S128.
3. Быков В., Лосев В., Саунин С. // Тр. Всерос. совещ. “Зондовая микроскопия-99”. Н. Новгород, 1999. Р. 153.
4. Балагуров Д., Ключник А., Лозовик Ю. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 2. С. 180.
5. Зенгуил Э. Физика поверхности. 1990. М.: Мир, 74 с.
6. Анодные оксидные покрытия на металлах и анодная защита / Под ред. И. Францевича. Киев, 1985. 25 с.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.124

ФЛИККЕР-ШУМОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В АНАЛИЗЕ ФЛУКТУАЦИОННОЙ ДИНАМИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОЙ СИСТЕМЕ ПРИ “ЗАПРЕДЕЛЬНОЙ” ПЛОТНОСТИ ТОКА

© 2002 г. С. Ф. Тимашев, В. В. Григорьев, Е. Ю. Будников

Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

Поступила в редакцию 23.07.2001 г.

Показано, как на основе многоэлектродных измерений флуктуаций электрического потенциала в электромембранной системе может быть получена информация о динамике гидродинамических потоков, инициируемых локальными джоулевыми разогревами в примембранной области электролита. Выявлена асимметрия в формировании конвективных потоков в направлении “снизу–вверх” и “сверху–вниз” относительно вектора силы тяжести. Отмечено, что для потоков “вверх” характерна меньшая степень коррелированности, большая хаотичность, проявляющаяся в большем разбросе величин характерных скоростей гидродинамических пульсаций. В то же время пульсационные потоки вниз, “поддерживаемые” силой тяжести, проявляют более длительную по времени и большую по величине степень коррелированности.

Ранее было показано [1–4], что анализ флуктуационной динамики электрического потенциала в электромембранной системе (ЭМС) при плотности тока j , превышающей предельную диффузионную $j_{\text{д}}$ (область “запредельных” токов), позволяет получать информацию о характере гидродинамических потоков, индуцированных в области межфазной границы ионообменной мембраны–раствор “запредельным” током. Проведенные исследования показали, что спектральная плотность $S_V(f)$ (f – частота), представляющая собой фурье-образ автокоррелятора регистрируемого в эксперименте временного ряда флуктуаций электрического потенциала $V(t)$ (t – время), имеет характерную “фликкер-шумовую” зависимость вида $S_V(f) \sim f^{-n}$, где $n \sim 1-3$. Было установлено, что спектр шума существенно зависит от величины тока, типа ионообменных мембран, природы переносимых ионов, вязкости раствора электролита. Исследование динамики функции S_V в зависимости от плотности тока позволило предложить модель, согласно которой диффузионные ограничения на транспорт катионов в запредельной области плотности тока преодолеваются вследствие развития конвективной неустойчивости в обедненном носителями нернстовском δ -слое раствора электролита как результат выделения джоулева тепла. Методика многоточечных одновременных измерений флуктуирующих электрических напряжений с использованием распределенной системы электродов, предложенная в [5], открывает новые возможности в исследовании особенностей генерации гидродинамических потоков. В частности, в [5] были

получены оценки для характерных скоростей гидродинамических пульсаций ($v \sim 1$ мм/с) в примыкающих к мембране областях электролита.

Новые возможности в анализе данных многоточечных измерений флуктуирующих динамических переменных открывает использование многоточечных корреляционных функций, введенных в [6] согласно базисным представлениям фликкер-шумовой спектроскопии (Flicker-Noise spectroscopy – FNS) (см. [6–9]). В данной работе для анализа флуктуаций электрического потенциала в ЭМС с катионообменной мембраной, полученных в режиме многоэлектродных измерений мембранного потенциала по методике [5], используются введенные в [6] двухточечные корреляционные функции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования флуктуационной динамики электрического потенциала в ЭМС использовалась четырехкамерная стеклянная ячейка без принудительного перемешивания раствора, позволяющая регистрировать флуктуации мембранного потенциала $V_i(t)$ одновременно в 16 пространственно разнесенных точках i (см. схему измерительной установки на рис. 1 [5]). Каждая из камер представляла собой стеклянный цилиндр длиной 25 мм с внутренним диаметром 15 мм. Камеры с измерительными электродами отделялись от анодной и катодной камер ультрафильтрационными мембранами во избежание загрязнения исследуемой системы продуктами электродных

реакций. Поляризирующие цилиндрические электроды из графита располагались во внешних камерах. Использовалась мембрана толщиной 55 мкм из ароматического полиамида с ионогенными сульфогруппами со статической ионообменной емкостью 1.3 мг-экв/г. Мембрана располагалась вертикально, разделяя две внутренние камеры электролизной ячейки, и укреплялась в снабженной микроэлектродами оправке, ограничивающей исследуемую поверхность мембраны прямоугольником $10 \times 1 \text{ мм}^2$. Измерительные электроды из медной проволоки диаметром 100 мкм жестко закреплялись на длинной стороне прямоугольной оправки на расстоянии $\sim 200 \text{ мкм}$ от поверхности мембраны. Рабочими поверхностями электродов служили посеребренные торцы проволоки, на которых формировался слой AgCl. Расстояния между соседними электродами составляли от 0.5 до 4 мм.

Использовались два набора измерительных электродов – по восемь на каждой из длинных сторон прямоугольной оправки. Электродом сравнения служил Ag/AgCl-электрод, расположенный в измерительной камере на расстоянии 15 мм от мембраны. Электрод сравнения и 16 измерительных электродов находились по одну сторону исследуемой мембраны. Исследования шумов проводились в гальваностатическом режиме. При этом полярирующие электроды присоединялись к специально изготовленному стабилизированному источнику постоянного тока. Разности потенциалов $V_i(t)$ между электродом сравнения и каждым из 16 измерительных электродов регистрировались синхронно с помощью 12-битного многоканального АЦП L-305 L-Card с входным сопротивлением 1 МОм. В качестве электролита использовался водный раствор NaCl, концентрация которого составляла 50 мМ. Для приготовления растворов использовали дважды дистиллированную воду и реактивы марки “ч. д. а.” без дополнительной очистки. Все измерения выполнены при 295 К.

Результаты измерений флуктуаций потенциала в ЭМС записывали в виде 16 временных рядов $V_i(t)$ длиной 4096 отсчетов на жесткий диск компьютера. Частоту дискретизации в разных экспериментах варьировали от 1 Гц до 10 кГц, для анализируемых в данной работе временных рядов она составляла 100 Гц. Постоянную составляющую разности потенциалов на измерительных электродах, изменяющуюся в диапазоне 0–20 В, “аппаратно” компенсировали с помощью гальванических элементов. Для обработки результатов использовали временные ряды $V_i(t)$, которые получали из непосредственно измеряемых значений мембранных потенциалов путем “программного” вычитания постоянной составляющей и, при необходимости, удаления линейных трендов, так что среднее значение $\langle V_i(t) \rangle = 0$. Ниже мы ограничимся анализом флуктуационных зависимостей $V_i(t)$, полученных при ориентации длинной стороны мембраны вдоль направления силы тяжести

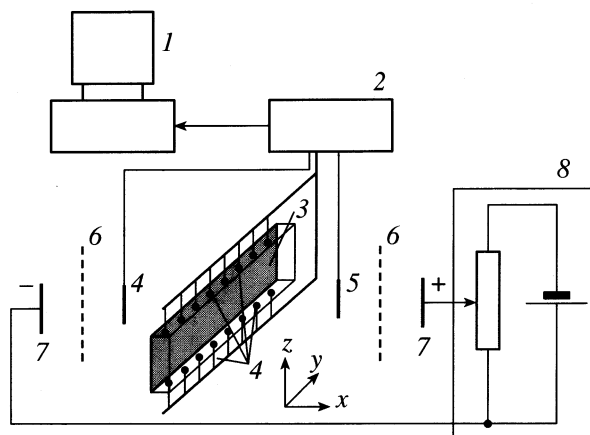


Рис. 1. Схема установки для многоточечных измерений флуктуаций потенциала в электрохимической системе: 1 – компьютер; 2 – многоканальный аналого-цифровой преобразователь; 3 – исследуемая мембрана; 4 – измерительные электроды; 5 – Ag/AgCl-электрод сравнения; 6 – полярирующие электроды; 7 – ультрафильтры; 8 – источник постоянного тока. Важнейшие межэлектродные расстояния: (далее обозначены номера электродов через черточку, а в скобках расстояние в миллиметрах между данной парой по вертикали) 1–2 (0.5), 2–3 (0.5), 3–4 (0.5), 4–5 (1), 5–6 (1), 6–7 (4), 7–8 (1). Все остальные расстояния легко найти, учитывая линейную схему расположения электродов по вертикали.

(ось z на рис. 1) для фиксированных значений плотности тока $j = 25.0 \text{ мА/см}^2$ ($j/j_{\text{ld}} = 7.5$). Выбранная ориентация мембраны обеспечивает анизотропию в распространении гидродинамических возмущений вдоль поверхности мембраны при “запредельных” режимах. Нумерация электродов произведена следующим образом: номера с первого по восьмой приписаны электродам левого ряда снизу вверх по вертикали (см. рис. 1, представляя, что мембрана расположена вертикально, а не горизонтально), номера с 9-го по 16-й – соответственно электродам правого ряда. При этом пары электродов 1–9, 2–10, 3–11, ..., 8–16 оказываются на одном уровне по горизонтали.

На рис. 2 приведены фрагменты временных рядов $V_i(t)$ для электродов 2, 3 и 4, расположенных на различной высоте от нижнего края мембраны, соответственно на расстояниях: 1, 1.5, 2 мм. Очевидно, что хаотические изменения измеряемых в разных точках значений мембранного потенциала $V_i(t)$ в условиях “запредельного” тока, отражают динамику гидродинамических пульсационных потоков вблизи поверхности мембраны, возмущающих обедненный ионами нерстовский δ -слой и обуславливающих эффективный перенос ионов электролита к поверхности ионообменной мембраны: локальному возрастанию (падению) величины мембранного потенциала отвечает уменьшение (увеличение) концентрации ионов в окрестности данного электрода. Наша за-

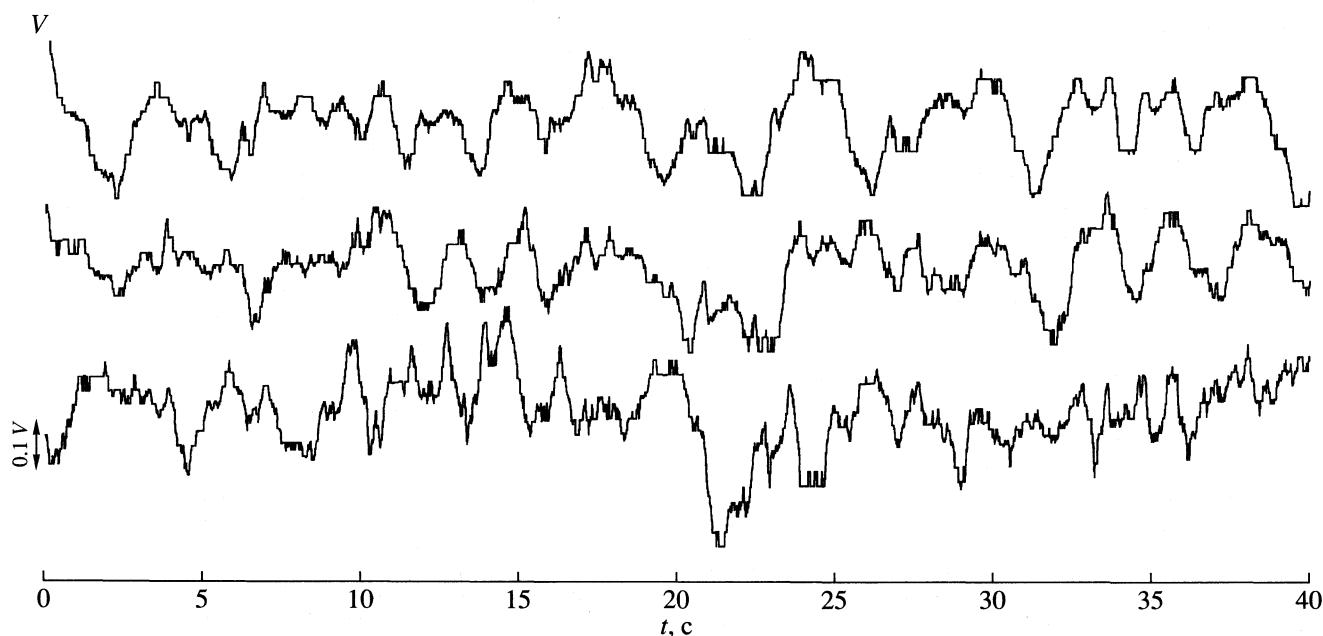


Рис. 2. Фрагменты временных рядов $V_i(t)$ ($i = 2, 3, 4$), измеренных в 50 мМ водном растворе NaCl при плотности тока $j = 25.0 \text{ мА/см}^2$ ($j/j_d = 7.5$) электродами, расположенными на различной высоте от нижней границы мембраны (см. текст). Частота дискретизации 100 Гц. Временные ряды располагаются снизу вверх в порядке увеличения порядкового номера соответствующего электрода.

дача – продемонстрировать новые возможности, которые привносят введенные в [6] двухточечные корреляционные функции в анализ общей динамики перемещения гидродинамических пульсаций, определяющих эффективный подвод ионов к ионообменной мембране.

Прежде всего, представим характерные зависимости для разностных моментов второго порядка $\Phi^{(2)}(\tau)$ (τ – временная задержка) и спектров мощности $S_V(f)$, рассчитанные на основе фиксируемых временных рядов $V_i(t)$ для отдельных электродов [6]. Для примера на рис. 3 приведены соответствующие зависимости, построенные на основе временного ряда $V_2(t)$. Путем аппроксимации спектра мощности найдены параметры: $S_V(0) = 0.72 \text{ В}^2/\text{Гц}$, $f_0 = 0.245 \text{ Гц}$, $n = 2.3$, $T_0 = 0.65 \text{ с}$. В результате аппроксимации зависимости для разностных моментов найдены следующие параметры: $\Phi_2(\infty) = 4.6 \times 10^{-3} \text{ В}^2$, $T_{01} = 0.535 \text{ с}$, $H_1 = 0.697$, $\sigma = 4.8 \times 10^{-2} \text{ В}$, $S_{Vj}(0) = 2.691 \times 10^{-3}$. Остальные ряды $V_i(t)$ продуцируют близкие зависимости для $\Phi^{(2)(i)}(\tau)$ и $S_V^{(i)}(f)$. FNS-анализ позволяет определить характерные времена $\{T_0^{(i)}, T_{01}^{(i)}, T_{11}^{(i)} \dots\}$ релаксационных процессов, фиксируемых в окрестности каждой из указанных точек, а также параметры $\{S_V^{(i)}(0), S_{Vj}^{(i)}(0), n^{(i)}, H_1^{(i)}, \dots\}$, характеризующие особенности таких переходных процессов [6]. Заметим также, что $\Phi^{(2)(i)}(\infty) = 2\sigma_i^2$, где σ_i – диспер-

сия (среднеквадратичное отклонение) временного ряда $V_i(t)$. Анализ показывает, что для электродов, расположенных на одном уровне по горизонтали (пары 1–9, 2–10, 3–11, ..., 8–16) зависимости $\Phi^{(2)(i)}(\tau)$ и $S_V^{(i)}(f)$ практически совпадают. Последнее означает, что в анализируемых условиях флуктуации потенциала в горизонтальном направлении (вдоль оси x) практически одинаковы по всей ширине мембраны, и для заключений о динамике гидродинамических пульсационных потоков вблизи поверхности мембраны существенны лишь флуктуации мембранного потенциала вдоль вертикальной координаты (ось z), т.е. задача по существу одномерная.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно [6], информация о взаимосвязи процессов в пространственно разнесенных точках i и j может быть получена из анализа динамики затухания “двухточечных” спектров мощности:

$$S_{ij}(f; \theta_i; \tau_j) \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \left| \int_{-T}^T \langle w_{ij}(f; \theta; \tau_j) w_{ij}(t + t_1; \theta_i; \tau_j) \rangle \times \right. \quad (1)$$

$$\left. \times \exp(2\pi i f t_1) dt_1 \right|,$$

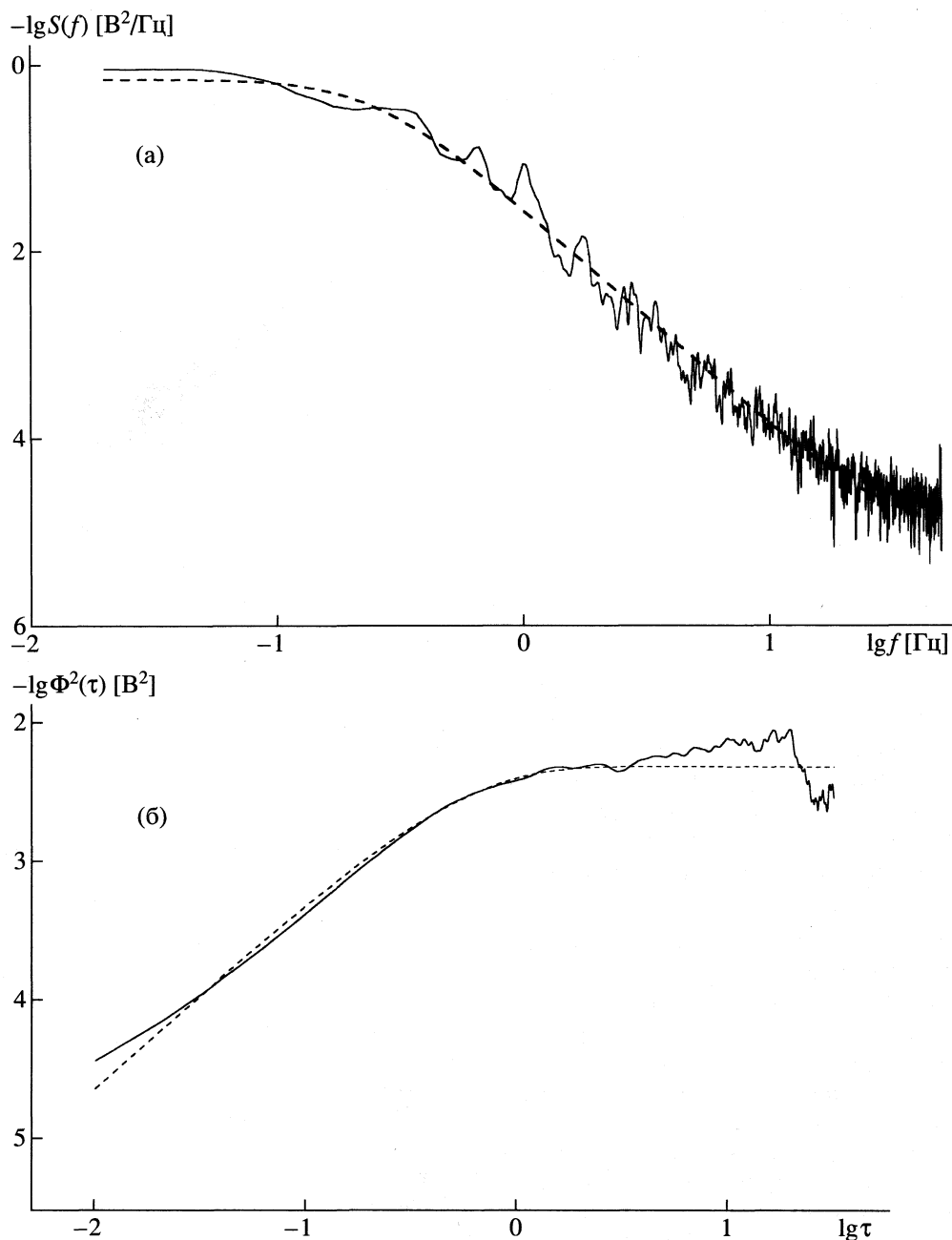


Рис. 3. Спектр мощности (а) и разностные моменты (б), построенные на основе временного ряда V_2 .

определяемых флуктуационной динамикой динамических переменных

$$w_{ij}(t; \theta_i; \tau_j) = \left[\frac{V_i(t + \theta_i)}{\sigma_i} - \frac{V_j(t + \theta_j)}{\sigma_j} \right], \quad (2)$$

где τ_j и θ_i – параметры, а также “двухточечных” корреляционных функций:

$$q_{ij}(\theta_i; \theta_j; \tau) =$$

$$= \left\langle \left[\frac{V_i(t + \theta_i) - V_i(t + \theta_i + \tau)}{\sqrt{2}\sigma_i} \right] \times \left[\frac{V_j(t + \theta_j) - V_j(t + \theta_j + \tau)}{\sqrt{2}\sigma_j} \right] \right\rangle, \quad (3)$$

где τ – время “задержки”. Заметим, что соотношение параметров θ_i и θ_j в (3) определяет временную последовательность распространения возмущающих пульсаций в исследуемой системе: от

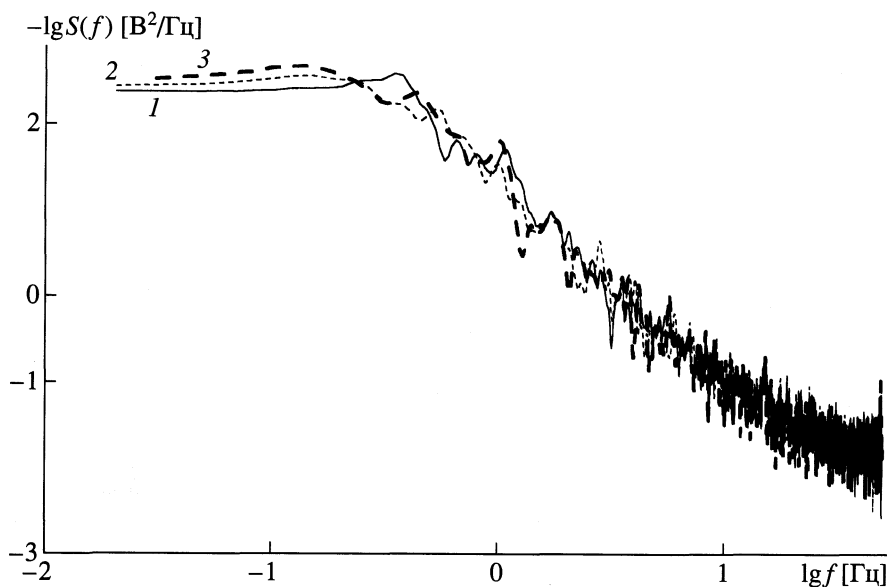


Рис. 4. “Двухточечные” спектры мощности $S_{23}(f; \theta_2; \tau_3)$; 1 – $\tau_3 = 0.3$ с ($S_0 = 312.8$ В²/Гц, $f_0 = 0.42$ Гц, $n = 2.7$, $T_0 = 0.38$ с), 2 – $\tau_3 = 0.9$ с ($S_0 = 359.1$ В²/Гц, $f_0 = 0.37$ Гц, $n = 2.6$, $T_0 = 0.43$ с), 3 – $\tau_3 = 1.5$ с ($S_0 = 433.0$ В²/Гц, $f_0 = 0.35$ Гц, $n = 2.7$, $T_0 = 0.45$ с).

точки j к точке i (при $\theta_{ji} \equiv \theta_j - \theta_i < 0$) или наоборот – от точки i к точке j (при $\theta_{ji} > 0$). Укажем здесь, что зависимости $S_{ij}(f; \theta_i; \tau_j)$ формируются нерегулярности обоих типов – всплесками и скачками, тогда как вклад в формирование $q_{ij}(\theta_i, \theta_j; \tau)$ определяется исключительно нерегулярностями – скачками.

Анализ зависимостей (1) и (3), построенных на основе экспериментально полученных временных рядов $V_i(t)$, показал, что спектры мощности $S_{ij}(f; \theta_i; \tau_j)$ относительно мало изменяются при варьировании параметров τ_j и θ_i [см. рис. 4, где для примера приведены зависимости $S_{23}(f; \theta_2; \tau_3)$] и оказываются менее информативными для установления взаимосвязи процессов в пространственно разнесенных точках i и j , нежели “двухточечные” корреляционные функции (3). Некоторые из проанализированных зависимостей $q_{ij}(\theta_i, \theta_j; \tau)$ представлены на рис. 5–7. В общем случае это флуктуирующие и знакопеременные при изменении τ зависимости. О степени коррелированности величин изменения сигнала, фиксируемого в точках i и j , можно судить по динамике изменения $q_{ij}(\theta_i, \theta_j; \tau)$ в области положительной определенности этих функций при возрастании времени “задержки” τ . Прежде всего, здесь имеется в виду, что продолжительность τ таких “однонаправленных” изменений должна превосходить характерные времена переходных процессов $\{T_0^{(i)}, T_{01}^{(i)}, T_{11}^{(i)} \dots\}$ в окрестности i и j электродов, а максимальные значения “двухточечных” корреляторов $q_{ij}(\theta_i, \theta_j; \tau)$ в таких областях положительной

определенности, характеризующие общую степень коррелированности, должны быть сопоставимы с единицей.

На рис. 5 приведены в полулогарифмических координатах зависимости $q_{23}(\theta_2, \theta_3; \tau)$ при $\theta_2 = 0$ и разных (по знаку и величине) значениях параметра $\theta_{32} = \theta_3$. Из рис. 5 следует, что наиболее устойчивая корреляционная связь между сигналами, фиксируемыми в точках 2 и 3, реализуется в случае распространения сигнала от точки 3 к точке 2 (случай $\theta_{32} < 0$), то есть “сверху–вниз” при рассматриваемой геометрии системы. Видно также, что сигнал передается и от точки 2 к точке 3 (случай $\theta_{32} > 0$), т.е. “снизу–вверх”, но соответствующие этому случаю корреляционные интервалы менее продолжительны, а максимальные достижимые значения $q_{23}(\theta_2, \theta_3; \tau)$ в 2 раза меньше.

Абсолютные значения параметров θ_{32} , при которых корреляционные связи наибольшие, позволяют оценить характерные скорости переноса соответствующих возбуждений, поскольку расстояние между электродами 2 и 3 известно: оно составляет 0.5 мм. Широкому набору параметров θ_{32} , при которых фиксируются корреляционные связи между сигналами в точках 2 и 3, соответствуют скорости от 0.3 до 10 мм/с. По мере увеличения расстояния между электродами степень взаимной коррелированности сигналов заметно уменьшается, что демонстрирует сопоставление рис. 5 с рис. 6, где представлена зависимость $q_{24}(\theta_2, \theta_4; \tau)$ (расстояние между электродами 2 и 4 равно 1 мм). Близкие по характеру зависимости были получены при анализе других “двухточечных” корреля-

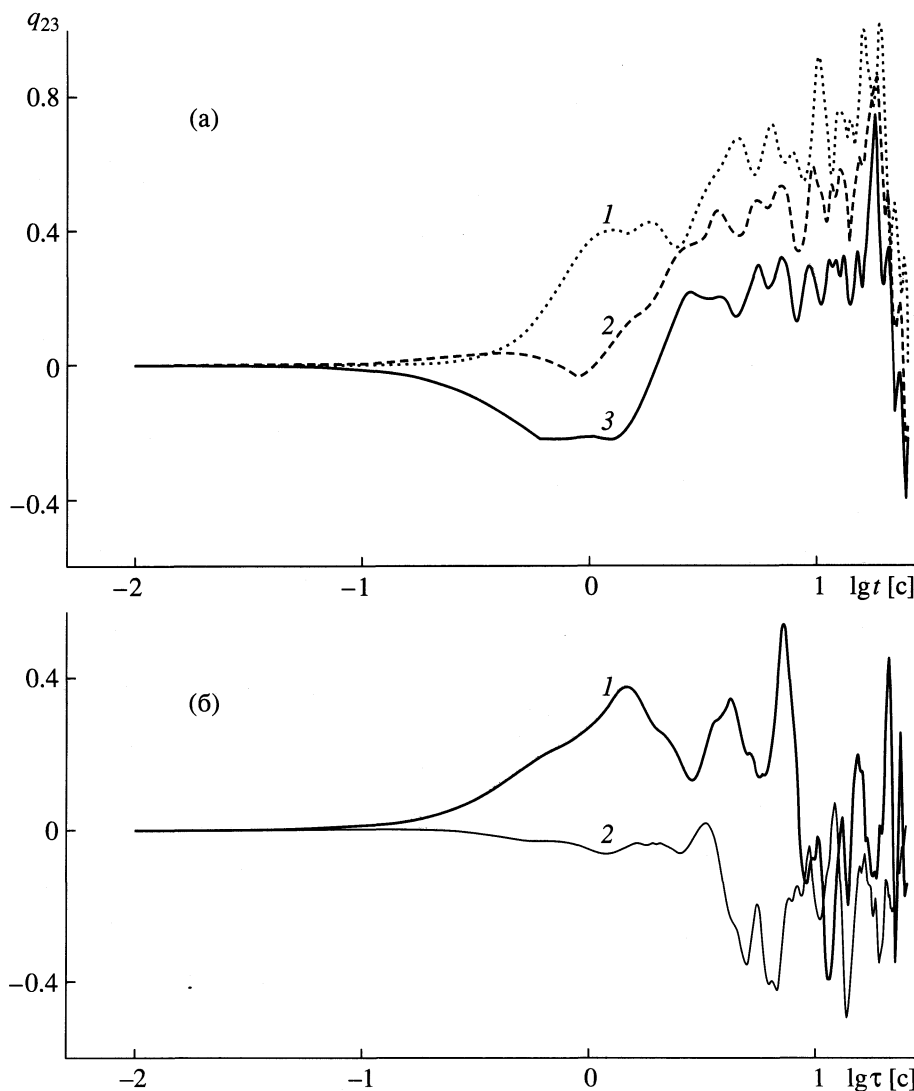


Рис. 5. Зависимости корреляционной функции q_{23} от времени запаздывания, приведенные в полулогарифмических координатах для параметров: $\theta_{32} = -0.15$ (1), -0.9 (2), -0.6 с (3) (рис. 5а); $\theta_{32} = 10.0$ (1), 5.0 (2) (рис. 5б); $\sigma_2 = 4.8 \times 10^{-2}$, $\sigma_3 = 4.1 \times 10^{-2}$ В.

ционных функций $q_{ij}(\theta_i, \theta_j; \tau)$ для сигналов, фиксируемых между смежными или близко расположенными электродами. Для иллюстрации этого факта на рис. 7 в двойном логарифмическом масштабе (для удобства сопоставления с “одноточечными” разностными моментами) приведены зависимости для $q_{3j}(\theta_3, \theta_j; \tau)$ при $j = 12$. Последние зависимости демонстрируют также отмеченный выше факт эффективной “одномерности” анализируемого процесса.

Анализ приведенных, а также всех имеющихся данных, относящихся к динамике “двухточечных” корреляторов $q_{ij}(\theta_i, \theta_j; \tau)$ при изменении параметров θ_{ij} в широком диапазоне, позволил сделать общие заключения о характере конвективных гидродинамических потоков, инициируемых ло-

кальными джоулевыми разогревами в приембранной области исследуемой электромембранной системы при “запредельных” режимах. Прежде всего, выявляется асимметрия “вверх–вниз” в отношении развивающихся потоков. Для потоков “вверх” характерна меньшая степень коррелированности, большая хаотичность, проявляющаяся в большем разбросе величин характерных скоростей гидродинамических пульсаций. По-видимому, в формировании такой взаимосвязи сигналов в направлении “снизу–вверх” играют роль “мерцающие” по всей поверхности мембраны джоулевы разогревы. Практически полное исчезновение корреляционных связей при переносе “снизу–вверх” на расстоянии свыше 1–2 мм указывает, что именно такие характерные расстояния разде-

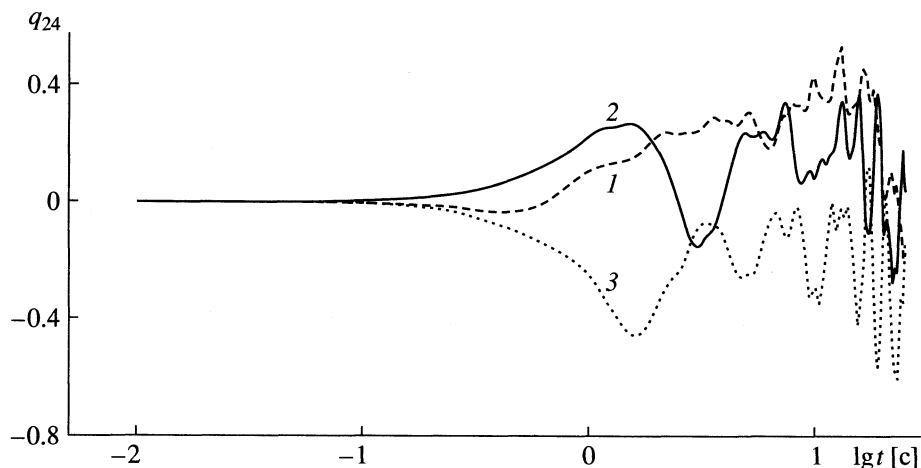


Рис. 6. Зависимости корреляционной функции q_{24} от времени запаздывания, приведенные в полулогарифмических координатах для параметров: $\theta_{42} = -1.5$ (1), 0.9 (2), -0.3 с (3); $\sigma_2 = 4.8 \times 10^{-2}$, $\sigma_4 = 4.5 \times 10^{-2}$ В.

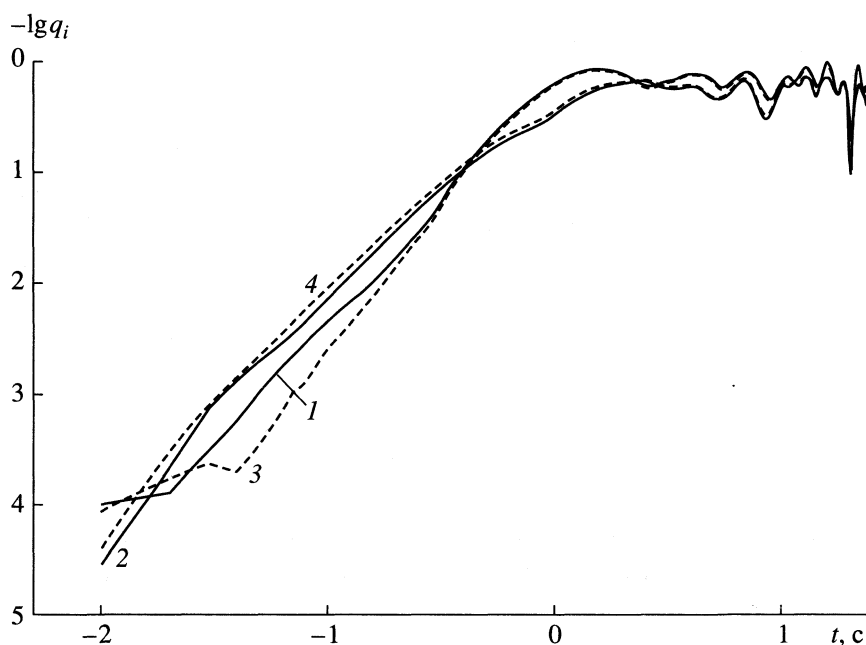


Рис. 7. Сопоставление зависимостей корреляционных функции q_{34} и q_{312} от времени запаздывания, приведенных в двойных логарифмических координатах для параметров: $\theta_{3j} = -0.3$ (1), -0.9 с (2), $j = 12$; $\sigma_{43} = -0.3$ (3), -0.9 с (4); $\sigma_3 = 4.1 \times 10^{-2}$, $\sigma_4 = 4.5 \times 10^{-2}$, $\sigma_{12} = 4.4 \times 10^{-2}$ В.

ляют мерцающие локальные разогревы, разрушающие генерируемые предшествующими разогревами направленные вверх гидродинамические пульсации. В то же время пульсационные потоки вниз “поддерживаются” силой тяжести и потому проявляют более длительную по времени и большую по величине степень коррелированности.

Представленная в данной работе и [6] методология анализа многоточечных корреляционных взаимосвязей в распределенных системах может найти очевидные приложения при исследовании

разнообразных физико-химических проблем (динамика фазовых переходов в протяженных системах, осциллирующая кинетика гомогенных и гетерогенных каталитических превращений), а также в химической технологии (проблемы масштабирования турбулентных потоков в аппаратах с кипящим слоем и мембранных установках), в геофизике (проблемы прогнозирования атмосферных явлений, сейсмической активности в сейсмоопасных регионах, динамики процессов в магнитосфере Земли), в медицине (выявление динамики распро-

странения сигналов в коре головного мозга на основе анализа многоэлектродных данных ЭЭГ, установление взаимосвязей ЭЭГ- и ЭКГ-характеристик, выявление связи этих показателей с функциональной активностью других органов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Green M.E., Yafuso M.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 12. P. 4072.
2. *Li Q., Fang Y., Green M.E.* // J. Colloid Interface Sci. 1983. V. 91. № 2. P. 412.
3. *Тимашев С.Ф.* Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 238 с.
4. *Будников Е.Ю., Максимычев А.В., Колюбин А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 198.
5. *Будников Е.Ю., Максимычев А.В., Колюбин А.В., Тимашев С.Ф.* // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 1. С. 84.
6. *Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10.
7. *Timashev S.F.* A New Dialogue with Nature / Stochastic and Chaotic Dynamics in the Lakes – STOCHAOS / Ed. by D.S. Broomhead, E.A. Luchinskaya, P.V.E. McClintock et al. N. Y.: AIP Conference Proceedings, 2000. P. 238–243; P. 562–566.
8. *Тимашев С.Ф.* // Теор. основы хим. технологии. 2000. Т. 34. № 4. С. 339.
9. *Пархутик В.П., Тимашев С.Ф.* // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 11. С. 1378.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В *o*-КСИЛОЛЕ
МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОГО МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ

© 2002 г. В. В. Голубков*, Б. А. Шахматкин*, Н. А. Чарыков**, Б. М. Аксельрод**

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

** Санкт-Петербургский технологический институт

Поступила в редакцию 14.03.2001 г.

Методом рентгеновского малоуглового рассеяния при 25°C изучены растворы фуллерена C_{60} в *o*-ксилоле. Установлено образование областей неоднородности во всем интервале концентраций до 6.2 г/л. Радиусы этих областей практически не зависят от брутто-концентрации фуллеренов и составляют 0.6–0.7 нм. Предложено возможное объяснение указанного явления, основанное на предположении о наличии ассоциатов молекул C_{60} в растворах.

В работе использован фуллерен – C_{60} чистотой ≈ 99 мас. % (согласно данным фирмы-производителя ЗАО “Астрин”, Санкт-Петербург, Россия) с основной примесью – фуллерен C_{70} и растворитель – *o*-ксилол (o - $C_6H_4(CH_3)_2$) марки “х.ч.”. Согласно нашим данным, полученным хроматографическим и масс-спектрометрическим методами анализа, содержание фуллерена C_{70} в используемом фуллерене C_{60} несколько выше и составляет 1.7 ± 0.2 мол. %. Прямым растворением C_{60} в *o*-ксилоле в термостатирующем шейкере при $25 \pm 0.1^\circ C$ был приготовлен базовый раствор максимальной объемной концентрации фуллеренов $c_0 \approx 6.20 \pm 0.20$ г/л. Затем методом последовательных разбавлений была получена серия из восьми растворов с концентрацией от 0.42 до 4.96 г/л. Концентрация фуллеренов в растворе определялась спектрофотометрически [1].

Растворы фуллерена в *o*-ксилоле исследовались методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (РМУ). Методика эксперимента подробно описана в [1]. В этой же работе приведены основные формулы для обработки полученных методом РМУ данных. Размеры рассеивающих областей неоднородности определены нами двумя способами: по наклону угловых зависимостей интенсивности РМУ в переменных $\ln(I_c/V) - h^2$ и по величинам интенсивности РМУ при нулевом угле – $I_c(0)/V$, где I_c – интенсивность рассеяния рентгеновских лучей, $I_c(0)$ – та же величина при нулевом угле рассеяния, V – рассеивающий объем образца,

$$h = 4\pi \sin(\varphi/2)/\lambda, \quad (1)$$

где $\lambda = 0.121$ нм – длина волны рентгеновского излучения, φ – угол рассеяния.

На рис. 1 и в таблице приведены значения нормированной интенсивности, отнесенные к толщине образца и интенсивности первичного пучка –

$I_c(0)/V$ в зависимости от концентрации фуллеренов (здесь и далее, концентрация выражена в долях от максимальной концентрации c/c_0 , где $c_0 = 6.2$ г/л). Эти величины получены вычитанием из интенсивности РМУ фуллереновыми растворами интенсивности РМУ *o*-ксилола. Во всей области концентраций наблюдается линейная зависимость $I_c(0)$ от c/c_0 , относительный тангенс угла наклона прямой $I_c(0)/V = f(c/c_0)$ составил $\tan \varphi \approx 0.17 \times 10^3$ э.е./нм³. Постоянство угла наклона в этих координатах косвенно свидетельствует о неизменности характера рассеивающих центров и о пропорциональном изменении их концентрации в зависимости от брутто-концентрации фуллерена.

Радиусы рассеивающих центров по данным РМУ, рассчитанные из данных $\ln I_c/V - h^2$ при малых углах рассеяния [1], оказались равными $R = 0.65 \pm 0.05$ нм (типичные графики зависимостей

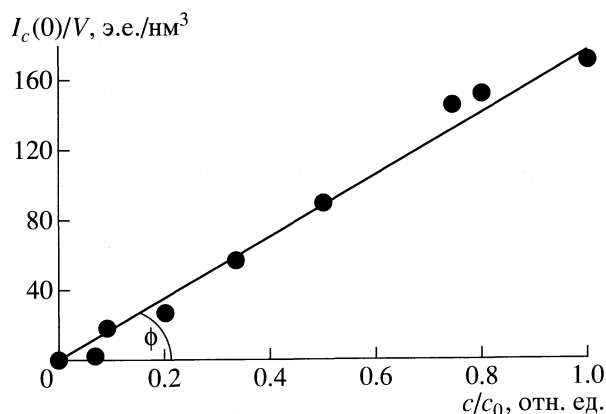


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеяния при нулевом угле от относительной концентрации раствора фуллерена C_{60} в *o*-ксилоле при 25°C ($c_0 = 6.20$ г/л раствора).

представлены на рис. 2). Эти значения получены в приближении рассеяния сферическими областями с постоянной плотностью в объеме. Размеры практически не зависят от концентрации фуллеренов в растворе, причем точность определения размеров резко уменьшается с понижением концентрации. Если в случае максимальных концентраций интенсивность РМУ растворов в области минимальных углов рассеяния превышает интенсивность рассеяния растворителем – *о*-ксилолом более чем в полтора раза, то при низких концентрациях фуллерена эта интенсивность составляет единицы отн. % от последней. Данные по рассеянию на относительно больших углах в переменных $\ln(I_c/V) - \ln h$ представлены на рис. 3.

Радиусы рассеивающих центров были рассчитаны также из данных $I_c(0)/V$ [1]. При этом плотность фуллерена C₆₀ принималась равной 1.60 г/см³, а электронная плотность – 0.48×10^3 э.е./нм³. В результате для растворов разных концентраций получаются радиусы рассеивающих центров $R = 0.65\text{--}0.70$ нм (таблица), что достаточно хорошо согласуется с данными расчета первым методом. Рассеивающих центров с радиусом <0.35 нм, отвечающих размерам неассоциированных фуллеренов C₆₀, представляющих собой сферы [2], нами в растворах не обнаружено.

Интерпретировать данные РМУ, полученные нами, с абсолютной достоверностью не представляется возможным по причинам, изложенным нами ранее в [1] при описании РМУ в растворах фуллерен C₇₀–*о*-ксилол, а именно: неизвестна истинная электронная плотность рассеивающих центров, т.к. эти центры могут иметь сольватные оболочки; молекулы растворителя могут размещаться внутри этих центров; последние могут быть неплотно упакованы и могут иметь несферическую форму; а сама погрешность определения размера рассеивающих центров слишком велика и достигает 15 отн. %.

В этой же работе авторы предложили возможное объяснение указанного явления, основанное на предположении о наличии ассоциации молекул C₇₀ в растворе *о*-ксилола и обосновали указанное предположение. В рамках этого же подхо-

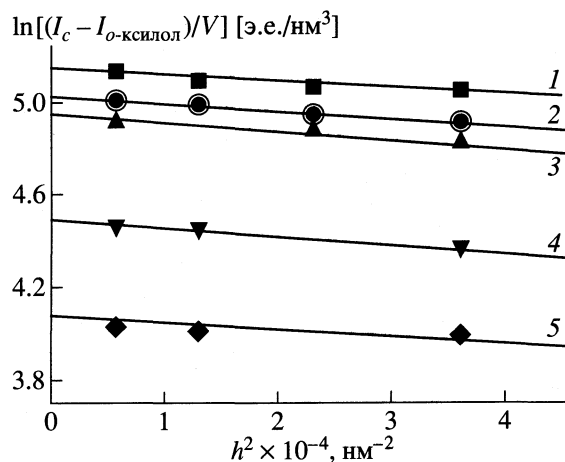


Рис. 2. Зависимости логарифма интенсивности рассеяния молекулами C₆₀ в *о*-ксилоле от h^2 при малых углах рассеяния при 25°C (номера растворов на рис. 2, 3 соответствуют таблице).

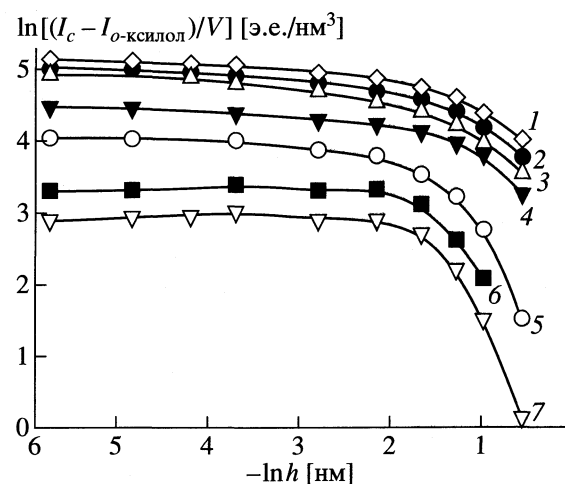


Рис. 3. Зависимости логарифма интенсивности рассеяния молекулами C₆₀ в *о*-ксилоле от $\ln h$ при 25°C.

да возможно интерпретировать и результаты, полученные для раствора C₆₀ в *о*-ксилоле, а именно:

мы предполагаем наличие ассоциатов C₆₀ в *о*-ксилоле при температурах $\sim 20^\circ\text{C}$ во всем интер-

Интенсивность РМУ при нулевом угле рассеяния ($I_c(0)/V$, э.е./нм³) и радиусы неоднородностей, рассчитанные в предположении рассеяния сферическими частицами (R_{sphere} , нм) для растворов C₆₀ в *о*-ксилоле

<i>N</i>	<i>c</i>	$(I_c(0)/V) \times 10^{-3}$	R_{sphere}	<i>N</i>	<i>c</i>	$(I_c(0)/V) \times 10^{-3}$	R_{sphere}
1	6.20	0.171	0.66	5	2.07	0.057	0.66
2	4.96	0.152	0.69	6	1.24	0.027	0.61
3	4.60	0.145	0.69	7	0.563	0.018	0.70
4	3.10	0.089	0.67	8	0.418	0.002	(*)

Обозначения: *N* – номер раствора, *c* – концентрация C₆₀ (г/л) в *о*-ксилоле при 25°C (примесь фуллерена C₇₀ составляет <2 мол. %). Данные для раствора № 8 неинформативны из-за очень низкого значения $I_c(0)/V$.

вале изученных концентраций 0.4–6.2 г/л (причем эти ассоциаты могут содержать молекулы растворителя);

размеры ассоциатов C_{60} слабо зависят от брутто-концентрации фуллерена в растворе и составляют 0.65–0.70 нм;

мы оцениваем наиболее вероятное значение числа молекул C_{60} в одном ассоциате – $(C_{60})_n$, равное четырем или меньше ($n \leq 4$). Действительно, образование гексамера и пентамера возможно только, если принять максимальный радиус неоднородности – 0.70 нм и только при плотнейшей упаковке, если же, наоборот, принять минимальный радиус – 0.60 нм, то становится геометрически невозможным образование даже простейшего димера – $(C_{60})_2$. При средних значениях $r \approx 0.65$ –0.70 нм возможно представить себе образование тетра-, три- или димеров.

Обоснуем теперь предположение об образовании ассоциатов, не претендуя на исключительность подобного объяснения. Неоднородности электронной плотности, определенные нами, имеют линейные размеры, в два раза превосходящие размеры индивидуальных молекул C_{60} . Такое увеличение размеров сложно объяснить исключительно за счет ассоциации одной молекулы C_{60} с несколькими молекулами растворителя – сольватацией. “Свободные” молекулы *o*-ксилола по сравнению с сольватированными молекулами *o*-ксилола должны обладать незначительной контрастностью электронной плотности $[\rho(o\text{-ксилол})' - \rho(o\text{-ксилол})]$ ($\rho(i)$ – электронная плотность), во всяком случае заметно меньшей, чем для случая контрастности между C_{60} и “свободными” молекулами *o*-ксилола $[\rho(o\text{-ксилол}) - \rho(C_{60})]$, а именно квадрат этой величины и определяет радиусы неоднородности – R_{sphere} в таблице [1]

$$I_c(0)/V = [\rho(1) - \rho(2)]^2 v W, \quad (2)$$

где $I_c(0)$ – интенсивность РМУ при нулевом угле рассеяния, V – объем рассеивающего образца, W – относительный объем молекул фуллеренов в общем объеме раствора V , v – объем одной рассеивающей области. Переход от величин $[\rho(o\text{-ксилол}) - \rho(C_{60})]$ к величинам $[\rho(o\text{-ксилол})' - \rho(o\text{-ксилол})]$ в (2), в свою очередь приведет к резкому увеличению линейных размеров неоднородностей по сравнению с приведенными выше (до нескольких нм). В то же время, собственные размеры молекул *o*-ксилола таковы, что число подобных молекул, необходимых для даже очень “ажурного” заполнения свободного объема внутри такого “огромного” сольвата должно быть в этом случае слишком большим (несколько десятков), что, с нашей точки зрения, маловероятно. С другой стороны, образование кристаллосольватов фуллеренов постоянного состава в твердой фазе хорошо известно (см., например, [3]), и у нас имеются все основания предполагать наличие таких сольватов и в растворе, т.е. авторы полагают, что молекулы *o*-ксилола принимают непосредственное участие в образовании ассоциатов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-32220 и № 00-15-99334).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубков В.В., Шахматкин Б.А., Чарыков Н.А., Аксельрод Б.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1819.
2. Белоусов В.П., Белоусова И.М., Данилов О.Б. и др. // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 64. С. 37.
3. Пономарев А.Н., Аксельрод Б.М., Барченко В.Т. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 2031.

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ И ИОННОЙ АССОЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ Sc, Y, Lu, Tb И Er

© 2002 г. С. С. Утарбаев, Ю. Л. Супоницкий, С. Н. Соловьев

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

Поступила в редакцию 14.03.2001 г.

На основании измеренных ранее энтальпий разбавления водных растворов хлоридов скандия, иттрия и лютеция, бромида иттрия, сульфата скандия, селенатов иттрия, тербия и эрбия при 298.15 К, литературных данных по энтальпиям образования ионов, а также термодинамических характеристик ионной ассоциации в указанных системах, впервые рассчитаны энтальпии образования растворов конечных концентраций и стандартные термодинамические функции образования ионных пар.

В [1, 2] приведены результаты калориметрических измерений при 298.15 К энтальпий разбавления водных растворов некоторых галогенидов и селенатов редкоземельных элементов (РЗЭ), Y и Sc, а также сульфата скандия. Конечные концентрации растворов электролитов в калориметрических опытах не превышали 0.01*m*. Полученные величины энтальпий разбавления позволили определить термодинамические характеристики ионной ассоциации в исследованных системах [3]. При этом использована методика, изложенная в [4], основанная на рассмотрении в растворе равновесия между ионами и ионными парами одного вида. Для электролита использована теория Дебая–Хюккеля во втором приближении. Энтальпии разбавления из [1, 2] позволяют определить ранее неизвестные энтальпии образования растворов исследованных электролитов конечных концентраций. Эти величины определяли по формуле:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр. р-р}}(m) &= \\ &= \Delta H_{\text{обр. р-р}}^{\circ} - \Delta H_{\text{Д-Х}}(m \rightarrow 0) - \Delta H_{\text{разб.}(m \rightarrow m_1)}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{обр. р-р}}^{\circ}$ – стандартная энтальпия образования раствора электролита, вычисленная как сумма стандартных энтальпий образования ионов, входящих в состав электролита, $\Delta H_{\text{Д-Х}}(m \rightarrow 0)$ – энтальпия разбавления раствора электролита от моляльности m_1 до бесконечного разбавления, вычисленная на основании второго приближения теории Дебая–Хюккеля [5], $\Delta H_{\text{разб.}(m \rightarrow m_1)}$ – экспериментально измеренная энтальпия разбавления раствора соли от моляльности m до m_1 [1, 2].

Концентрация m_1 представляет собой конечную концентрацию растворов в калориметрических опытах, все исследованные электролиты при этих концентрациях полностью диссоциированы, что и позволяет рассчитывать энтальпии разбавления этих растворов на основе теории Дебая–Хюккеля. В результате сумма двух последних слагаемых в приведенном соотношении есть энтальпия разбавления раствора моляльности m до бесконечного разбавления. Значения стандартных энтальпий образования ионов Sc^{3+} , Er^{3+} и Lu^{3+} взяты из [6–8], остальные необходимые величины приняты по [9]. Стандартные энтальпии образования растворов ионных ассоциатов (гипотетически недиссоциированных) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta H_{\text{обр.асс}}^{\circ} = \Delta H_{\text{обр}}^{\circ} + \Delta H_{\text{асс}}^{\circ}, \quad (2)$$

где $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ – сумма стандартных энтальпий образования ионов, составляющих ионную пару.

Стандартные энергии Гиббса образования растворов ионных пар (гипотетически недиссоциированных) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta G_{\text{обр.асс}}^{\circ} = \Delta G_{\text{обр}}^{\circ} + \Delta G_{\text{асс}}^{\circ} = \Delta G_{\text{обр}}^{\circ} - RT \ln K_{\text{асс}}. \quad (3)$$

При этом $\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$ вычислялась как сумма стандартных энергий Гиббса образования ионов [9], а $K_{\text{асс}}$ взяты из [3]. Результаты определения термо-

Энтальпии и энергии Гиббса (в скобках) образования растворов и ионных пар при 298.15 К (кДж/моль)

Вещество	$-\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$	Вещество	$-\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$
ScCl ₃ (p-p 23 H ₂ O)	1115.3 ± 0.9	Y ₂ (SeO ₄) ₃ (p-p 65 H ₂ O)	3217.7 ± 3.4
ScCl ₃ (p-p 46 H ₂ O)	1127.5 ± 0.9	Y ₂ (SeO ₄) ₃ (p-p 130 H ₂ O)	3223.1 ± 3.4
ScCl ₃ (p-p 91 H ₂ O)	1133.0 ± 0.9	Y ₂ (SeO ₄) ₃ (p-p 260 H ₂ O)	3224.6 ± 3.4
ScCl ₃ (p-p 182 H ₂ O)	1136.3 ± 0.9	YSeO ₄ ⁺ (p-p ∞H ₂ O, гип. недисс.)	1305.0 ± 6.8
ScCl ²⁺ (p-p ∞H ₂ O, гип. недисс.)	780.5 ± 10.0 (-734.0 ± 4.9)		(-1116.9 ± 6.5)
Sc ₂ (SO ₄) ₃ (p-p 134 H ₂ O)	4003.2 ± 1.3	LuCl ₃ (p-p 20 H ₂ O)	1169.6 ± 6.0
Sc ₂ (SO ₄) ₃ (p-p 268 H ₂ O)	4006.9 ± 1.3	LuCl ₃ (p-p 40 H ₂ O)	1177.2 ± 6.0
Sc ₂ (SO ₄) ₃ (p-p 540 H ₂ O)	4010.4 ± 1.2	LuCl ₃ (p-p 80 H ₂ O)	1181.1 ± 6.0
Sc ₂ (SO ₄) ₃ (p-p 1070 H ₂ O)	4009.5 ± 1.8	LuCl ₃ (p-p 160 H ₂ O)	1183.5 ± 6.0
Sc ₂ (SO ₄) ₃ (p-p ∞H ₂ O)	4019.8 ± 1.2 (-3458.9 ± 6.5)	LuCl ²⁺ (p-p ∞H ₂ O, гип. недисс.)	829.6 ± 7.8 (-754.1 ± 8.5)
ScSO ₄ ⁺ (p-p ∞H ₂ O, гип. недисс.)	1574.4 ± 6.1 (-1336.7 ± 7.2)	Tb(NO ₃) ₃ (p-p 40 H ₂ O)	1310.9 ± 1.7
YCl ₃ (p-p 40 H ₂ O)	1209.4 ± 2.9	Tb(NO ₃) ₃ (p-p 80 H ₂ O)	1310.9 ± 1.7
YCl ₃ (p-p 80 H ₂ O)	1213.4 ± 2.9	Tb(NO ₃) ₃ (p-p 160 H ₂ O)	1311.8 ± 1.7
YCl ₃ (p-p 160 H ₂ O)	1215.7 ± 3.0	Tb(NO ₃) ₃ (p-p 320 H ₂ O)	1312.3 ± 1.7
YCl ₃ (p-p 320 H ₂ O)	1217.2 ± 3.0	Tb ₂ (SeO ₄) ₃ (p-p 83 H ₂ O)	3162.3 ± 2.8
YCl ²⁺ (p-p ∞H ₂ O, гип. недисс.)	872.5 ± 5.8	Tb ₂ (SeO ₄) ₃ (p-p 166 H ₂ O)	3166.0 ± 2.8
YBr ₃ (p-p 54 H ₂ O)	1075.9 ± 3.0	Tb ₂ (SeO ₄) ₃ (p-p 332 H ₂ O)	3168.0 ± 2.8
YBr ₃ (p-p 108 H ₂ O)	1077.6 ± 3.0	Tb ₂ (SeO ₄) ₃ (p-p ∞H ₂ O)	3188.8 ± 2.7 (-2661.9 ± 3.1)
YBr ₃ (p-p 216 H ₂ O)	1079.4 ± 3.0	TbSeO ₄ ⁺ (p-p ∞H ₂ O, гип. недисс.)	1282.6 ± 2.7
YBr ₃ (p-p 432 H ₂ O)	1081.5 ± 3.0		(-1093.3 ± 3.6)
YBr ²⁺ (p-p ∞H ₂ O, гип. недисс.)	830.8 ± 4.2 (-784.5 ± 4.3)	Er ₂ (SeO ₄) ₃ (p-p 66 H ₂ O)	3131.0 ± 3.1
Y(NO ₃) ₃ (p-p 38 H ₂ O)	1337.7 ± 3.0	Er ₂ (SeO ₄) ₃ (p-p 132 H ₂ O)	3136.2 ± 3.1
Y(NO ₃) ₃ (p-p 75 H ₂ O)	1339.3 ± 3.0	Er ₂ (SeO ₄) ₃ (p-p 264 H ₂ O)	3137.7 ± 3.1
Y(NO ₃) ₃ (p-p 150 H ₂ O)	1339.6 ± 3.0	Er ₂ (SeO ₄) ₃ (p-p 528 H ₂ O)	3141.7 ± 3.1
Y(NO ₃) ₃ (p-p 300 H ₂ O)	1340.8 ± 3.1	Er ₂ (SeO ₄) ₃ (p-p ∞H ₂ O)	3159.2 ± 3.1 (-2675.3 ± 5.1)
		ErSeO ₄ ⁺ (p-p ∞H ₂ O, гип. недисс.)	1264.8 ± 2.9 (-1098.8 ± 6.1)

динамических характеристик исследованных растворов приведены в таблице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Утарбаев С.С., Супоницкий Ю.Л., Соловьев С.Н. Энтальпия разбавления водных растворов некоторых галогенидов лантаноидов, иттрия, скандия, индия и меди при 298.15 К. Сообщение 1. М., 1998. 10 с. – Деп. в ВИНТИ 12.02.98. № 446-98.
2. Утарбаев С.С., Супоницкий Ю.Л., Соловьев С.Н. Энтальпия разбавления водных растворов некоторых нитратов и селенатов лантаноидов, иттрия, скандия и сульфата скандия при 298.15 К. Сообщение 2. М., 1998. 18 с. – Деп. в ВИНТИ 19.03.98. № 773-В98.
3. Утарбаев С.С. Термохимическое изучение ионной ассоциации в водных растворах хлоридов, нитратов и селенатов некоторых РЗЭ, иттрия, скандия и индия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. 14 с.
4. Соловьев С.Н., Хекало Т.В. // Тр. Моск. хим.-техн. ин-та им. Д.И. Менделеева. 1989. Вып. 158. С. 129.
5. Соловьев С.Н., Привалова Н.М. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 10. С. 2719.
6. Леонидов В.Я., Аристов Н.М., Бергман Г.А. и др. Система ключевых термодинамических величин для скандия и его соединений. М.: Объединенный "ИВТАН", 1997. 44 с.
7. Тифлова Л.А., Горюшкин В.Ф., Монаенкова А.С. // Тр. Моск. хим.-техн. ин-та им. Д.И. Менделеева. 1989. Вып. 158. С. 92.
8. Тифлова Л.А., Монаенкова А.С., Горюшкин В.Ф. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1962.
9. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во ВИНТИ, 1965–1981. Вып. 1–10.

УДК 141.14

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ
НА ИОННЫЙ СОСТАВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2002 г. Н. Н. Красиков

Ковровская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию 17.05.2001 г.

Установлено влияние на общую жесткость воды электрического поля высокого напряжения, действующего без контакта потенциалзадающих электродов и жидкости. Отмечено, что уменьшение общего содержания ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} происходит при помещении в воду порошкообразных веществ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, SiO_2 , железных опилок).

Электрические поля оказывают существенное воздействие на различные физико-химические процессы в жидкостях, что имеет несомненный научный интерес и может использоваться в технологических процессах [1].

Ранее [2] предложено применять в исследованиях и практике электрические поля высокого напряжения, действующие без контакта потенциалзадающих электродов и жидкости. При этом верхний электрод был отделен от жидкости воздушной прослойкой, нижний – диэлектрическим днищем ячейки. Достоинством настоящего метода является отсутствие электрического тока между электродами (следовательно – тепловых помех) и малые энергетические затраты. Физические процессы в жидкости проявляются при этом как поляризационные в ее объеме и на границе раздела фаз, они влияют на фазовые превращения (в частности испарение) [3].

Особенностью методики данного эксперимента, сравнительно с [2], явилось то, что в ячейку из диэлектрического материала, заполненную водой естественной жесткости помещались порошки SiO_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (оба марки “х.ч.”), железные опилки, технический мел. При этом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и мел образовывали суспензию, а кварц и опилки оседали на дне ячейки. В эксперименте использовалась водопроводная питьевая вода артезианского происхождения, содержащая анализируемые примеси в пределах ПДК, которая контактировала с осадочными геологическими породами (известняк, доломит). Экспозиция в постоянном электрическом поле выполнялась каждый раз с новой пробой воды с фиксацией начальной жесткости. Напряжение источника составляло 14 кВ; на ячейку с жидкостью действовало поле E , ориентированное сверху вниз и в обратном направлении.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Ячейка 1, выполненная из полиэтилена толщиной 1 мм цилиндрической формы с диаметром 70 мм и высотой 35 мм, содержит

воду 2 и дисперсную примесь 3. Электроды 4 и 5 диаметром 50 мм расположены на расстоянии 40 мм друг от друга: верхний электрод – над крышкой с воздушным зазором, нижний – под днищем ячейки. Наличие верхней перегородки крышки уменьшает вероятность пробоя, но требует увеличения подаваемого напряжения на 10–12% сравнительно с [2], когда имелся только воздушный зазор. Эксперимент выполнялся при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$.

Анализ общей жесткости проводился по стандартной методике титрования с трилоном Б, индикация осуществлялась по изменению окраски раствора. Погрешность составляла 0.1 мг-экв/л общей жесткости. Перед титрованием, после электрообработки жидкость фильтровалась бу-

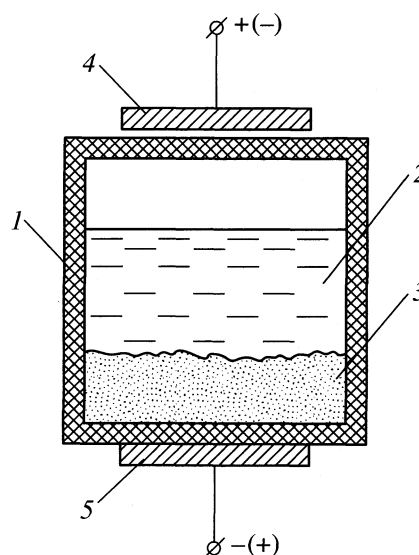


Рис. 1. Принципиальная схема установки электрополевого воздействия: 1 – ячейка из диэлектрического материала, 2 – жидкость, 3 – дисперсная добавка, 4 и 5 – потенциалзадающие электроды.

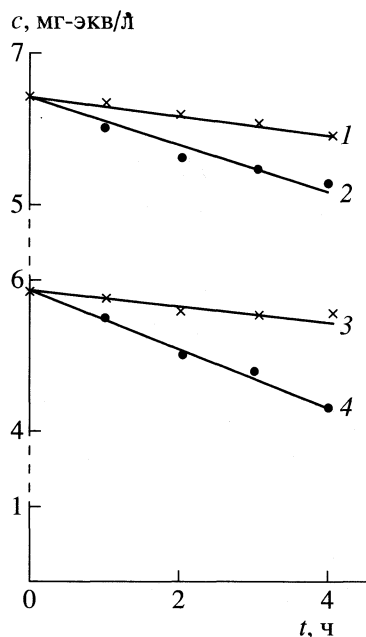


Рис. 2. Зависимость общей жесткости воды (с, мг-экв/л) от времени электрообработки (t, ч) для добавок: SiO_2 (1 и 2), Ca(OH)_2 (3 и 4) в электрическом поле E , направленном снизу вверх (1 и 3) и обратно (2 и 4).

мажным фильтром, объем анализируемой пробы 50 см^3 .

Жесткость воды изменялась незначительно (в пределах погрешности анализа) при работе по методике [2] при гладкой поверхности дна даже тогда, когда на нее помещались пластины проводников (Al-фольга, сталь) и диэлектриков (полиэтилен, тефлон). Поэтому возникла потребность использования добавок, имеющих, в первую очередь, развитую поверхность — дисперсных материалов (порошков).

Результаты эксперимента с порошковым наполнителем представлены на рис. 2. Электрополевого воздействия с использованием дисперсного SiO_2 на дне ячейки однозначно уменьшает жесткость воды (1, 2). Если на дне располагались Fe-опилки, результат качественно повторял предыдущий, изменяя жесткость с 7.2 до 5.8 мг-экв/л за три часа нахождения системы в электрическом поле, направленном сверху вниз. Однако в фильтрате возникали бурые хлопья, что может свидетельствовать о превращениях, происходящих с железом при действии электрического поля и непосредственно после него.

Исследуемая вода с порошком Ca(OH)_2 представляла нестабильную дисперсию. В контрольном образце при отсутствии поля жесткость водной пробы уменьшалась с 5.2 до 4.4 мг-экв/л за неделю нахождения при нормальных условиях. Электрическое поле изменяет устойчивость системы, стимулируя седиментацию твердой фазы; оно усиливает уменьшение жесткости (3, 4). При всех добавках более эффективно поле E , направленное сверху вниз (положительный полюс сверху), нежели противоположное.

Нельзя утверждать, что электрополевым эффектом во всех случаях имеет позитивный характер, когда ионы выделяются из воды. Использование технического мела привело к противоположному эффекту, когда жесткость воды возрастала в (1.5–2.0) раза за шесть–восемь часов электрообработки, что, по-видимому, свидетельствует о переходе ионов Ca^{2+} в жидкую фазу.

Во всех рассмотренных случаях используемые добавки проявляют “старение”, поэтому результаты титрования могут меняться в процессе электрообработки при неизменных параметрах электрического поля, вследствие чего возникает проблема регенерации дисперсных добавок.

Таким образом, факт воздействия на ионный состав воды на примере изменения общего содержания Ca^{2+} и Mg^{2+} электрического поля, действующего без контакта жидкости и потенциал задающих электродов, следует считать установленным. Вещества добавок (порошки), обладающие развитой поверхностью, способствуют удалению из жидкости соответствующих ионов при достройке кристаллической решетки или адгезии. Необходимо учитывать стимулирующее действие неоднородных электрических микрополей, наводимых на соответствующих дисперсных частицах, которые, по-видимому, способствуют ионному осаждению. Во всех случаях эффект проявляет себя как релаксационный, изменяющийся во времени.

Автор выражает благодарность В.И. Кузьминой за помощь в проведении анализов воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громов В.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1789.
2. Красиков Н.Н., Шуваева О.В. // Там же. 2000. Т. 74. № 6. С. 1110.
3. Красиков Н.Н. // Там же. 2000. Т. 74. № 12. С. 2275.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49 + 541.452

ОТКЛОНЕНИЕ ОТ ПРАВИЛА ЗДАНОВСКОГО
В СИСТЕМЕ $\text{HAuBr}_4\text{--HClO}_4\text{--H}_2\text{O}$ ПРИ 25°C

© 2002 г. И. В. Миронов, Н. П. Соколова, Е. В. Макотченко

*Российская академия наук, Сибирское отделение,**Институт неорганической химии, Новосибирск*

Поступила в редакцию 04.06.2001 г.

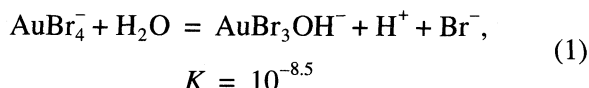
При помощи изопиестического метода измерения давления пара при 25°C изучена тройная система $\text{HAuBr}_4\text{--HClO}_4\text{--H}_2\text{O}$ и составляющие ее двойные системы. Отмечено, что для тройной системы наблюдаются небольшие отклонения от правила Здановского. Определена растворимость в воде золотобромистоводородной кислоты.

Число работ, в которых получены термодинамические характеристики систем, содержащих комплексные ионы, крайне ограничено. Основная причина этого состоит в многообразии превращений, которым подвергается комплекс, вследствие чего в растворе одновременно присутствует много форм. В [1] с помощью изопиестического метода получены активности компонентов в двойных и тройных водных растворах на основе золотохлористоводородной и хлорной кислот при высоких концентрациях. В настоящей работе представлены данные о тройной системе золотобромистоводородная кислота – хлорная кислота – вода и составляющих ее двойных системах. По строению и ряду химических свойств HAuBr_4 подобна кислоте HAuCl_4 .

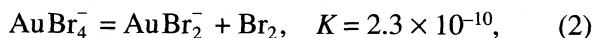
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали HClO_4 “х.ч.”, H_2SO_4 “ос.ч.” и NaCl марки “ос.ч.”. Синтез золотобромистоводородной кислоты проводили из высококислотного золота (99.99%). Металлическое золото растворяли в растворе брома, затем избыток брома отгоняли при температуре ~20°C. После добавления рассчитанного количества бромистоводородной кислоты получали раствор, из которого при охлаждении выделяли иглообразные темно-фиолетовые кристаллы золотобромистоводородной кислоты и высушивали их затем в сухом воздухе. Содержание золота в кислоте и растворах после проведения опытов определяли гравиметрически восстановлением его до металла гидразингидратом. Содержание бромид-ионов находили меркуриметрически в маточных растворах, полученных после отделения металла.

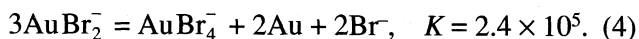
Золотобромистоводородная кислота в водных растворах диссоциирует нацело как 1, 1-электролит на H^+ и AuBr_4^- . Равновесие гидролиза



не оказывает заметного влияния при $[\text{H}^+] \times [\text{Br}^-] > 10^{-6.5}$. Устойчивость бромок комплексов золота в кислых растворах, как и в случае хлоро комплексов, контролируется процессами распада:



и диспропорционирования [2]:



При проведении изопиестических измерений нельзя полностью исключить возможность протекания приведенных процессов. Поэтому в конце всех опытов в исследуемых растворах контролировалось соотношение концентраций бромид-ионов и золота. Для подавляющего большинства опытов мольное соотношение Br/Au было равно 4.00 ± 0.04 . В ряде длительных опытов в чашечках прибора обнаруживалось металлическое золото в виде блестящей пленки на поверхности раствора или порошка на дне чашечки. Чаще всего это наблюдалось в относительно разбавленных смешанных (тройных) растворах $\text{HAuBr}_4\text{--HClO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Как правило, в таких опытах мольное соотношение Br/Au отличалось от четырех (< 3.95), и эти данные исключали из последующей обработки.

Для определения растворимости HAuBr_4 в воде насыщенный раствор с кристаллами непрерывно перемешивали при термостатировании ($25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$). Равновесие между жидкой и твер-

Таблица 1. Экспериментальные значения осмотических коэффициентов ϕ для бинарных систем $\text{HAuBr}_4\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{HClO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C

m	ϕ	m	ϕ	m	ϕ	m	ϕ
$\text{HAuBr}_4\text{--H}_2\text{O}$							
0.942	0.963	2.510	1.046	3.931	1.255	5.533	1.728
1.064	0.948	2.587	1.030	4.240	1.322	5.847	1.806
1.098	0.961	3.122	1.111	4.731	1.396	6.511	2.050
1.120	0.970	3.208	1.139	4.747	1.481	6.553	2.073
1.176	0.924	3.363	1.126	5.044	1.534	6.859	2.107
1.341	0.975	3.469	1.170	5.057	1.532	7.516	2.273
1.935	1.014	3.527	1.158	5.274	1.568	7.776	2.300
2.028	1.010	3.782	1.237	5.391	1.625		
$\text{HClO}_4\text{--H}_2\text{O}$							
0.963	1.048	1.705	1.201	2.659	1.365	4.392	1.764
0.970	1.066	1.922	1.228	2.909	1.402	4.768	1.837
1.044	1.072	1.994	1.209	2.912	1.392	5.011	1.908
1.077	1.058	2.111	1.244	3.288	1.500	5.290	1.996
1.135	1.095	2.133	1.249	3.592	1.561	6.102	2.180
1.143	1.101	2.208	1.241	3.977	1.660	6.390	2.260
1.155	1.110	2.411	1.310	4.142	1.698	7.098	2.406
1.195	1.094	2.565	1.353	4.368	1.748		

дой фазами устанавливалось в течение трех часов. Найдено, что концентрация насыщенного раствора составляет 79.4 ± 0.9 мас. %, или $7.46 \pm \pm 0.02$ моль/кг H_2O , что значительно меньше, чем для HAuCl_4 .

Определение давления пара над растворами проводили изопиестическим методом при 25.0°C как описано в [1] (прибор описан в [3]). Система была исследована в интервале активности воды $a_w = 0.96\text{--}0.52$. Максимальная ошибка определения a_w не превышала 0.0005. В области $m < 1.5$, где изопиестическое равновесие устанавливалось более недели, данные по давлению пара над растворами имели большой разброс. Поэтому расчет коэффициентов активности не проводился. Причина низкой воспроизводимости данных в этой области может состоять во влиянии процесса (2). В условиях длительного установления изопиестического равновесия, при котором проводится вакуумирование пространства над раствором, возможно образование разных количеств AuBr_2^- . В случае же HAuCl_4 [1] накопление золота(I), вероятно, было столь незначительным, что это не влияло на воспроизводимость результатов при низких концентрациях кислоты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных об активности воды для бинарных систем $\text{HAuBr}_4\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{HClO}_4\text{--H}_2\text{O}$ были рассчитаны осмотические коэффициенты ϕ , которые представлены в табл. 1. Для системы $\text{HClO}_4\text{--H}_2\text{O}$ они близки к литературным [4]. Сравнение полученных значений ϕ для HAuBr_4 с известными для ряда 1–1-электролитов показало следующее. При одинаковой концентрации m значения осмотических коэффициентов для HAuBr_4 ниже, чем для HAuCl_4 [1]; как и для системы $\text{HAuCl}_4\text{--H}_2\text{O}$, с ростом концентрации они увеличиваются. При $m < 3.4$ значения ϕ для HAuBr_4 даже ниже, чем для HNO_3 [4, 5], хотя далее возрастают более круто. Следует отметить, что если для растворов галогенводородных кислот и галогенидов щелочных металлов в рядах MCl--MBr--MI ($\text{M} = \text{H, Li, Na, K}$) при одинаковой концентрации осмотические коэффициенты увеличиваются, то для солей со сложными анионами, например, в рядах $\text{MClO}_3\text{--MBrO}_3$ ($\text{M} = \text{Na, K}$), значения ϕ уменьшаются. Эта же тенденция наблюдается и в ряду $\text{HAuCl}_4\text{--HAuBr}_4$.

В табл. 2 представлены экспериментальные данные для тройной системы $\text{HAuBr}_4\text{--HClO}_4\text{--H}_2\text{O}$

Таблица 2. Значения обратной общей моляльности в зависимости от молярной доли x и активности воды a_w для тройной системы $\text{HAuBr}_4\text{--HClO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 25° С, а также коэффициенты b в уравнении (5) (в качестве ошибок даны стандартные отклонения)

x	$1/m$	x	$1/m$
$a_w = 0.9086, b = 0.086 \pm 0.012$		0.149	0.2509
0.0	0.4671	0.262	0.2483
0.0976	0.4654	0.373	0.2467
0.236	0.4596	0.469	0.2439
0.394	0.4559	0.695	0.2330
0.742	0.4270	1.0	0.2114
1.0	0.3866	$a_w = 0.7564, b = 0.032 \pm 0.002$	
$a_w = 0.8825, b = 0.063 \pm 0.010$		0.0	0.2277
0.0	0.3898	0.059	0.2293
0.0695	0.3925	0.134	0.2277
0.136	0.3887	0.232	0.2257
0.3045	0.3849	0.302	0.2265
0.618	0.3600	0.494	0.2210
1.0	0.3203	0.715	0.2135
$a_w = 0.8633, b = 0.050 \pm 0.009$		1.0	0.1977
0.0	0.3389	$a_w = 0.6131, b = 0.013 \pm 0.002$	
0.0695	0.3398	0.0	0.1650
0.136	0.3376	0.107	0.1657
0.3045	0.3356	0.218	0.1652
0.618	0.3143	0.364	0.1634
1.0	0.2835	0.603	0.1605
$a_w = 0.8373, b = 0.053 \pm 0.001$		1.0	0.1526
0.0	0.3041	$a_w = 0.5943, b = 0.012 \pm 0.001$	
0.0625	0.3041	0.0	0.1565
0.230	0.3017	0.107	0.1570
0.569	0.2892	0.218	0.1569
0.7105	0.2795	0.364	0.1554
1.0	0.2544	0.603	0.1530
$a_w = 0.7883, b = 0.044 \pm 0.002$		1.0	0.1458
0.0	0.2513		
0.045	0.2515		
0.093	0.2513		

и коэффициенты b , характеризующие отклонения системы от правила Здановского [6]:

$$1/m - x/m_{10} - (1-x)/m_{20} = bx(1-x), \quad (5)$$

где $m = m_{\text{HAuBr}_4} + m_{\text{HClO}_4}$; $x = m_{\text{HAuBr}_4}/m$, а m_{10} и m_{20} — моляльности бинарных растворов HAuBr_4 и HClO_4 соответственно, имеющих такую же активность воды a_w , как и данный тройной раствор с общей моляльностью m . Как и в случае HAuCl_4 , величины b положительны и закономерно снижаются с ростом m . При одной и той же активности воды для системы $\text{HAuBr}_4\text{--HClO}_4\text{--H}_2\text{O}$ они выше, чем для $\text{HAuCl}_4\text{--HClO}_4\text{--H}_2\text{O}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миронов И.В., Соколова Н.П., Мако́тченко Е.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т.73. № 11. С. 1977.
2. Пещевский Б.И., Белеванцев В.И., Земсков С.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1976. № 4. Вып. 2. С. 24.
3. Лукьянов А.В. // Там же. 1967. № 14. Вып. 6. С. 62.
4. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 576.
5. Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. 418 с.
6. Киргинцев А.Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука, 1976. 200 с.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 546.763

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОВОДНИКОВ LaCo(M)O_3
($\text{M} = \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}$) СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПЕРОВСКИТА

© 2002 г. Л. А. Резницкий

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

Поступила в редакцию 19.06.2001 г.

Показано, что электрофизические свойства твердых растворов LaCo(M)O_3 с изовалентным замещением кобальта на $\text{M} = \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}$ и Ni зависят от величины энергии связи металл–кислород.

В [1, 2] установлена зависимость кислород-ионной и электронной проводимости соединений типа перовскита LaCo(M)O_3 ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}$) от природы и содержания допирующего элемента M в кобальтите лантана LaCoO_3 . Исходное соединение LaCoO_3 характеризуется смешанной проводимостью с преобладанием электронной составляющей. Соединения этого типа могут найти применение в твердоотопливных оксидных элементах в качестве кислородных мембран, в кислородных датчиках и в гетерогенном катализе. Было установлено, что псевдобинарные системы $\text{LaCoO}_3\text{--LaCrO}_3$ и $\text{LaCoO}_3\text{--LaNiO}_3$ являются удобными модельными системами для изучения зависимости содержания кислородных вакансий от примесных катионов. Замещение Co на Ni приводит к увеличению кислородной нестехиометрии, а введение Cr(Fe) – к ее уменьшению, и снижению проводимости и коэффициента температурного расширения. Можно показать, что изменение электронных свойств твердых растворов на основе LaCoO_3 тесно связано с энергией связей металл–кислород в оксидах. Энергии связей $\epsilon(\text{M--O})$ могут быть вычислены для многих оксидов по имеющимся термодинамическим данным. В [3, 4] значения $\epsilon(\text{M--O})$ были вычислены с использованием энтальпий атомизации оксидов и числа электронов на парноэлектронных связях M--O в предположении двухвалентности кислорода

$$\epsilon(\text{M--O}) = \Delta H_a(\text{M}_x\text{O}_y)/n,$$

где ΔH_a – энтальпия атомизации оксида M_xO_y , n – число электронов на связях металл–кислород в формульной единице. Необходимые термодинамические данные для вычисления энтальпий атомизации оксидов M_2O_3 заимствованы из справочников [5, 6]. Ниже приведены вычисленные энергии связи (кДж/моль):

Оксид	Cr_2O_3	Fe_2O_3	Ni_2O_3	Ga_2O_3
$\epsilon(\text{M--O})$	222	199	173	195.

Энтальпия образования Co_2O_3 экспериментально не определена, но энергия связи $\epsilon(\text{Co--O})$ может быть оценена как полусумма энергий связей Fe--O и Ni--O и равна 186 кДж/моль. Наблюдается последовательность $\epsilon(\text{Cr--O}) > \epsilon(\text{Fe--O}) > \epsilon(\text{Ga--O}) > \epsilon(\text{Co--O}) < \epsilon(\text{Ni--O})$. Введение оксидов Cr_2O_3 , Fe_2O_3 и Ga_2O_3 в матрицу LaCoO_3 должно приводить к увеличению прочности связей металл–кислород в твердых растворах на основе кобальтита лантана, уменьшению проводимости и диффузии кислорода через оксидные мембраны. Наоборот, введение никеля приводит к ослаблению связей металл–кислород и, вследствие этого, к увеличению кислород-ионной проводимости и диффузии кислорода через мембраны, что согласуется с экспериментальными данными [1, 2]. Таким образом, использование энергий связей металл–кислород оказывается полезным для априорной качественной оценки влияния допирующих элементов на изменения электрофизических свойств твердого раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kharton V.V., Kovalevsky A.V., Tikhonovich V.N. et al. // Sol. State Ionics. 1988. V. 110. № 1. P. 53.
2. Kharton V.V., Viskup A.P., Bochkov D.M. et al. // Ibid. 1998. V. 110. № 1. P. 61.
3. Резницкий Л.А. Кристаллоэнергетика оксидов. М.: Диалог-МГУ, 2000. 171 с.
4. Резницкий Л.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 823.
5. Термические константы веществ. Справочник в 10 вып. / Под ред. В.П. Глушко М.: Изд. ВИНТИ, 1965–1982.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко М.: Наука, 1981. Т. 3.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124

ОПТИМАЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТОВ В РЕАКЦИИ
ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРФТОРПОЛИЭФИРПОЛИПЕРОКСИДА

© 2002 г. В. В. Шаповалов

Государственный научный центр Российской Федерации
“Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского”, Москва
Поступила в редакцию 25.07.2000 г.

Приведены систематические данные по влиянию на скорость образования перфторполиэфирполипероксида концентрации гексафторпропилена и давления (концентрации) кислорода при постоянной скорости инициирования. Показано, что для проведения процесса в оптимальных условиях необходимо, чтобы концентрация гексафторпропилена и давление кислорода не были меньше некоторых предельных значений.

Основным продуктом реакции низкотемпературного жидкофазного окисления гексафторпропилена молекулярным кислородом является перфторполиэфирполипероксид (ПФПП), жидкий олигомер с молекулярной массой 10^3 – 10^4 . В структуре ПФПП преобладают простые эфирные звенья $-\text{C}_3\text{F}_6\text{O}-$. Кроме того имеются эфирные звенья $-\text{CF}_2\text{O}-$ и $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$, а также некоторое количество пероксидных звеньев $-\text{C}_3\text{F}_6\text{OO}-$, $-\text{CF}_2\text{OO}-$ и $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OO}-$ [1]. В процессе реакций ПФПП превращается в перфторполиэфир, обладающий уникальной термо- и химической стабильностью. Перфторполиэфиры используются в качестве смазок, масел, гидравлических жидкостей, работающих в сложной физико-химической обстановке.

В литературе достаточно подробно рассмотрены кинетика и механизм реакции образования ПФПП [2–6], между тем, должного внимания влиянию условий реакции на скорость ее протекания уделено не было. Это связано с тем, что процесс образования ПФПП является сложной реакцией, состоящей из большого числа элементарных стадий, и поэтому скорость образования олигомера трудно использовать для интерпретации его механизма. В то же время прикладное значение имеет именно скорость образования ПФПП и характер влияния на нее условий реакции.

В [7, 8] приведены систематические данные о влиянии на скорость образования ПФПП скорости инициирования и температуры. Цель данной работы – систематизировать результаты по влиянию давления кислорода (концентрации кислорода, растворенного в гексафторпропилене) и концентрации гексафторпропилена на скорость образования ПФПП. Методика эксперимента изложена в [9]. Реакцию инициировали γ -излучением ^{60}Co с мощностью поглощенной дозы 0.9 Гр/с.

Как видно из рис. 1, скорость образования ПФПП возрастает с увеличением давления кислорода до некоторого предела. Дальнейший рост давления кислорода не приводит к увеличению скорости образования ПФПП. Область ее зависи-

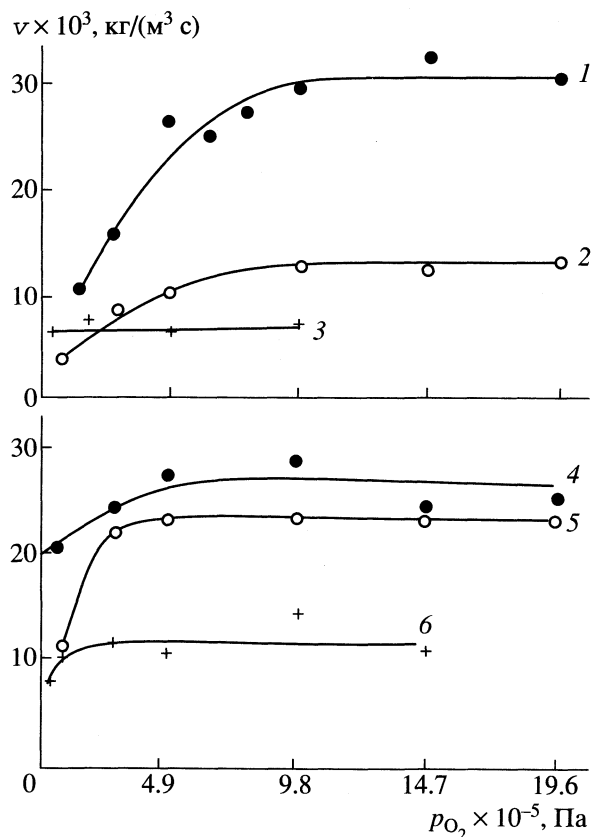


Рис. 1. Зависимости скорости образования (v) ПФПП от давления кислорода при 303 (1), (2), 243 (3), 288 (4), 273 (5), 258 К (6); 2 – концентрация гексафторпропилена 50 об. % (разбавление октафторциклобутаном), в остальных случаях – 100 об. %.

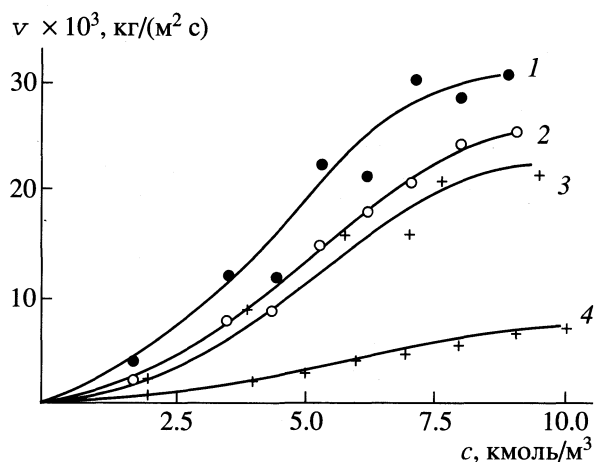


Рис. 2. Зависимости скорости образования ПФПП от концентрации гексафторпропилена при $T = 303$ (1), 288 (2), 273 (3), 254 К (4) и $p_{O_2} = 1.96$ (1, 2), 1.47 (3), 0.98 МПа (4); 1, 2 – разбавление октафторциклобутаном; 3, 4 – разбавление 1,1,2-трифтортрихлорэтаном.

мости от давления кислорода уменьшается с понижением температуры. Зависимость скорости образования ПФПП от концентрации гексафторпропилена (рис. 2) имеет S-образный характер.

Таким образом, для проведения процесса в оптимальных условиях необходимо, чтобы давление кислорода и концентрация гексафторпропилена не были меньше некоторых предельных значений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономаренко В.А., Круковский С.П., Алыбина А.Ю. Фторсодержащие гетероцепные полимеры. М.: Наука, 1973. 304 с.
2. Sianesi D., Pasetti A., Fontanelli R. et al. // Chim. Ind. 1973. V. 55. № 2. P. 208.
3. Shapovalov V.V., Poluektov V.A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 38. № 1. P. 187.
4. Шаповалов В.В., Полуэктов В.А. // Высокомолекуляр. соединения. 1992. Т. 34Б. № 3. С. 11.
5. Шаповалов В.В. // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 5. С. 24.
6. Шаповалов В.В., Полуэктов В.А. // Теорет. и эксперим. химия. 1992. Т. 28. № 3. С. 211.
7. Шаповалов В.В., Полуэктов В.А. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 4. С. 314.
8. Шаповалов В.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 8. С. 1495.
9. Шаповалов В.В., Полуэктов В.А., Рябинин Н.А. // Там же. 1984. Т. 58. № 3. С. 603.

АКАДЕМИК ВИКТОР ИВАНОВИЧ СПИЦЫН (К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)



Виктор Иванович Спицын родился 25 апреля 1902 г. В 1922 г. он окончил естественное отделение физико-математического факультета Московского государственного университета по специальности “физикохимия”. В том же году им была опубликована первая научная работа “Отношение вольфрамовых бронз к высокой температуре”.

С 1923 по 1925 г. В.И. Спицын работал на кабельном заводе им. Баскакова в качестве химика “Вольфрамовой лаборатории” (впоследствии переведенной на Московский электрозавод). Здесь он успешно занимался налаживанием первого в нашей стране производства металлического бериллия.

Начало научной деятельности В.И. Спицына было преимущественно связано с изучением химии редких элементов и разработкой технологии их выделения в чистом состоянии. На протяжении примерно 30 лет при его непосредственном участии выполнялись исследования по разработке научных основ промышленного получения бе-

риллия, ниобия, тантала, молибдена, вольфрама и других металлов, необходимых для современной техники. С 1932 по 1942 г. В.И. Спицын заведует кафедрой неорганической химии в Московском государственном индустриально-педагогическом институте им. К. Либкнехта, где ему за исследования в области поливольфрамов было присвоено звание профессора и присуждена степень кандидата химических наук (без защиты диссертации). В 1945 г. по завершении цикла исследований, посвященных химии цезия и физико-химическим свойствам соединений цезия, В.И. Спицыным была защищена докторская диссертация “Новые материалы к химии цезия”.

С 1942 г. В.И. Спицын заведует кафедрой неорганической химии Московского государственного университета, а в 1953 г. становится директором Института физической химии АН СССР. На этих высоких должностях он оставался до последних дней своей жизни.

В 1946 г. В.И. Спицын избирается членом-корреспондентом, а в 1958 г. – действительным членом Академии наук СССР.

Под руководством В.И. Спицына на кафедре неорганической химии МГУ сформировалось новое научное направление – термохимия соединений редких элементов и были выполнены исследования закономерностей их термической устойчивости и летучести. В 1956 г. В.И. Спицыным была предложена новая гидрооксониевая теория строения акваполи- и гетерополисоединений. Все эти работы получили широкое международное признание. В.И. Спицын был блестящим педагогом, его лекции по неорганической химии были современными, интересными и неизменно собирали широкую аудиторию. Ему было присуще чувство нового и способность откликаться на запросы современной жизни.

В связи с перспективами практического использования атомной энергии под руководством В.И. Спицына были начаты широкомасштабные исследования по химии урана, результаты которых обобщены в сборнике “Исследования в области химии урана” (Изд-во МГУ, 1961 г.). В 1943 г. на кафедре неорганической химии МГУ по инициативе В.И. Спицына была создана новая специальность – радиохимия – и организована соответствующая лаборатория, которая в 1960 г. выделилась в самостоятельную кафедру радиохимии.

Этой кафедрой многие годы руководил член-корреспондент АН СССР Ан.Н. Несмеянов.

В Институте физической химии АН СССР В.И. Спицыным в 1953 г. был организован отдел радиохимии и начаты широкие исследования по химии актинидов, отдельных радиоактивных элементов, радиоактивных соединений и радиационной химии. Сформировались новые научные направления в области физической химии радиоактивных элементов, связанные с сорбцией и экстракцией радиоактивных элементов и лантанидов, с влиянием ионизирующих излучений на коррозию, катализ и на протекание разнообразных физико-химических процессов (осаждение, растворение, полимеризация и др.). Под руководством и при непосредственном участии В.И. Спицына были выполнены фундаментальные исследования миграции радиоактивных продуктов деления урана в почвах, грунтах и природных водоемах. Часть этих работ была обобщена в монографии В.В. Громова и В.И. Спицына "Искусственные радионуклиды в морской среде" (1975 г.). По инициативе В.И. Спицына были проведены важные для практики исследования, выявившие определяющую роль продуктов радиолиза воды на коррозию металлов. Полученные результаты позволили дать рекомендации по повышению коррозионной стойкости металлов и использованию специальных сплавов. Заметное место в научной деятельности В.И. Спицына занимают разработанные под его руководством физико-химические основы методов локализации, отверждения и хранения радиоактивных отходов, нашедшие применение в радиохимическом производстве.

Активная и плодотворная научная деятельность В.И. Спицына в области физической химии, радиационной химии и радиохимии нашла свое отражение в серии монографий, написанных им и его учениками: "Физико-химические свойства радиоактивных твердых тел" (В.И. Спицын, В.В. Громов, 1973 г.), "Технеций" (В.И. Спицын,

А.Ф. Кузина, 1981 г.), "Семивалентные состояния нептуния, плутония и америция" (В.И. Спицын, Н.Н. Крот и др., 1977 г.), "Радиолиз водных растворов лантанидов и актинидов" (А.К. Пикаев, В.И. Спицын, 1983 г.), "Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов" (Г.В. Ионов, В.И. Спицын, 1990 г.) и др.

Значительные достижения академика В.И. Спицына неоднократно отмечались высшими государственными наградами СССР. В 1969 г. ему было присвоено звание Героя Социалистического труда за большие заслуги в развитии науки.

На протяжении всей своей жизни особый и неослабевающий интерес В.И. Спицын проявлял к периодическому закону Д.И. Менделеева, составляющему основу учения о строении вещества. Он инициировал широкие исследования новых состояний окисления актинидов и лантанидов, а также элементов других периодов. Результатом этих, получивших широкую известность работ, стало открытие ранее неизвестных закономерностей устойчивости валентных состояний актинидов и лантанидов. За цикл исследований "Соединения металлов в ранее неизвестных состояниях окисления, исследование их свойств и применение" группа ученых ИФХ АН СССР во главе с В.И. Спицыным была удостоена Государственной премии СССР в области науки и техники (1986 г.).

Виктор Иванович Спицын был выдающимся ученым и организатором науки. Широко известны его заслуги в развитии и становлении современной химии и химической технологии. Память учеников и людей, которые работали с ним, сохранила образ ученого с необычайно широким кругом научных интересов, требовательного и справедливого руководителя, замечательного педагога и патриота своей страны.

Ю.М. Полукаров, В.В. Громов, Б.Г. Ершов

Сдано в набор 21.09.2001 г.

Подписано к печати 14.01.2002 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отг. 9.3 тыс.

Уч.-изд. л. 25.1

Бум. л. 12.0

Тираж 380 экз.

Зак. 5383

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