

Том 76, Номер 8

ISSN 0044-4537
Август 2002



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 76 № 8 2002 Август

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
Г.Ф. Воронин, В.В. Громов (*заместитель главного редактора*),
В.А. Даванков, Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.А. Лопаткин, В.В. Лунин,
В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский,
Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова,
Н.Ф. Степанов (*ответственный секретарь*),
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

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)

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119991 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88

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

СОДЕРЖАНИЕ

Том 76, номер 8, 2002

Термодинамико-топологический анализ диаграмм
гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей

Л. А. Серафимов

1351

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Компьютерное моделирование образования различных конденсированных форм углерода

Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин

1366

Модельные диаграммы состояния тройных систем с расслоением жидкости

К. А. Халдоянц

1371

Кривая сосуществования с тремя критическими точками расслаивания
для смеси вторичный бутанол–вода

С. В. Казаков, Н. И. Чернова

1377

Температурная зависимость термодинамических характеристик ступенчатой
диссоциации 1-амино-3-(N-глицин) пропилен-1,1-дифосфоновой кислоты

С. В. Душина

1383

Термодинамические свойства комплексных соединений бромидов
и перхлората железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом

Г. А. Березовский, В. Г. Бессергеев, Л. Г. Лавренова, В. Н. Икорский

1387

Теплоемкость неупорядоченного и упорядоченного монооксида титана TiO_x

А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев

1392

Термодинамические свойства ферроценилуксусной кислоты

М. С. Козлова, Н. В. Карякин, М. С. Шейман, В. Н. Ларина, А. С. Смирнов

1399

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика нуклеации на молекулярных ядрах конденсации

Е. Н. Рыбин

1403

Формирование углеродсодержащих отложений при окислении спиртов C_2-C_4
и этиленгликоля на поверхности серебряного катализатора

С. М. Самохвалова, О. В. Водянкина, А. Н. Саланов, В. Т. Якушко, Л. Н. Курина

1407

Роль продуктов углетождения в процессе парциального окисления
этиленгликоля в глиоксаль на медном катализаторе

А. А. Князева, О. В. Водянкина, Л. Н. Курина, А. Н. Саланов, В. Т. Якушко

1412

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Расчет минимальной растворимости гидроксидов тяжелых металлов в воде

В. П. Святохина, О. Ю. Исаева, С. В. Пестриков, Н. Н. Красногорская

1416

Термодинамические функции диссоциации валина
в системе вода–метанол при 278.15–318.15 К

Е. Н. Цурко, Т. М. Шихова, Н. В. Бондарев, О. В. Самарская

1418

Термодинамические характеристики сольватации ионов
в органических растворителях

Л. П. Сафонова, А. М. Колкер, А. Н. Кинчин

1424

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Реориентационное движение метильной группы в комплексном соединении
трихлорида сурьмы с этилбензолом (1 : 1) по данным ЯКР

И. А. Кюнцель

1431

Синтез, структура и устойчивость интергалогенидов N-цетилпиридиния: экспериментальное и квантово-химическое изучение

*Г. В. Шилов, О. Н. Кажева, О. А. Дьяченко, М. С. Черновьянц,
С. С. Симонян, В. Е. Гольева, А. И. Пыщев*

1436

Компьютерный расчет взаимной диффузии в двухкомпонентной системе жестких сфер при различных отношениях радиусов и масс частиц

Д. К. Белащенко

1444

Исследование структуры и энергетических параметров ионных пар

$(Me_nCr)_2ZrMe^+A^-$ ($n = 0, 2, 5$, $Cr = \eta^5-C_5H_5$, $A^- = MeB(C_6F_5)_3$)

методом функционала плотности

И. Э. Нифантьев, Л. Ю. Устынюк

1453

Межатомное взаимодействие в комплексных фторидах ксенона

$XeF_5^+AF_6^-$ ($A = As, Sb, Bi$)

А. В. Цветков, М. Ф. Бобров, В. Г. Цирельсон

1459

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Термодинамические параметры адсорбции четыреххлористого углерода на натриевой и тетраметиламмониевой формах монтмориллонита

С. З. Муминов, Д. Б. Гулямова, Э. А. Сеитова, Г. Б. Рахимова

1468

Микропористая структура активированных углеродных волокнистых материалов

А. И. Юсевич, Е. И. Грушова

1472

Экзоэмиссия и донорно-акцепторные свойства поверхности диоксида циркония, модифицированного оксидом иттрия

И. В. Крылова, А. Н. Харланов, В. В. Лунин

1476

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние комплексообразующих агентов на ионный обмен $Ag(I)/Pb(II)$ в тонких поликристаллических пленках PbS

Н. Н. Умарова, Н. И. Мовчан, Р. А. Юсупов, В. Ф. Сопин

1485

Влияние многопозиционного заполнения на термодинамический изотопный эффект в системе водород-гидриды $ZrV_{2-x}Ni_x$

*С. А. Самойлов, Э. П. Магомедбеков, Е. Н. Корябкина,
А. Б. Сазонов, А. В. Бочкарев*

1489

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1H ЯМР-анализ самоассоциации рибофлавин-монопнуклеотида и его комплексообразования с никотинамидом в водном растворе

А. Н. Веселков, А. О. Лантушенко, А. С. Чубаров, Д. А. Веселков, Д. Б. Дэвис

1495

Лазерно-индуцированные структурные и химические изменения жировой ткани

*Н. Ю. Игнатьева, Т. Е. Гроховская, В. В. Лунин,
В. Н. Баграташвили, А. П. Свиридов, Г. Ш. Махмутова*

1503

Влияние pH на термостабильность бактериальной β -галактозидазы

Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторак, Е. С. Чухрай

1510

Кинетика ультразвуковой инактивации пероксидазы в водных растворах

Е. Э. Гринцевич, Д. И. Метелица

1514

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Об аномальном характере фазовой диаграммы аммиака

Б. А. Мосиенко

1521

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Уравнение для приближенного вычисления энтальпий образований
двойных оксидов A_2BO_4 со структурой типа K_2NiF_4 из простых оксидов

Л. А. Резницкий

1525

Энтальпийный фактор стабилизации и высокая катионная проводимость
молибдатов $M_2(MoO_4)_3$ со структурой типа $Sc_2(WO_4)_3$

Л. А. Резницкий

1528

Двулучепреломление и ориентационная упорядоченность эвтектической смеси
4-пентилокси- и 4-гептилокси-4'-цианобифенилов

В. В. Александрийский, И. В. Новиков, В. А. Бурмистров

1531

ХРОНИКА

Константин Васильевич Чмутов (к 100-летию со дня рождения)

1535

Contents

Vol. 76, No. 8, 2002

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

Thermodynamic and Topological Analysis of Heterogeneous Equilibrium Diagrams of Multicomponent Mixtures

L. A. Serafimov

1351

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Computer Simulation of Formation of Various Condensed Carbon Forms

G. K. Moiseev and N. A. Vatolin

1366

Model Phase Diagrams of Ternary Systems with Stratification of Liquids

K. A. Khaldoyanidi

1371

The Secondary Butanol–Water Coexistence Curve with Three Critical Stratification Points

S. V. Kazakov and N. I. Chernova

1377

The Temperature Dependence of the Thermodynamic Characteristics of Step Dissociation of 1-Amino-3-(N-glycine)propylidene-1,1-diphosphonic acid

S. V. Dushina

1383

The Thermodynamic Properties of Iron(II) Bromide and Perchlorate Complexes with 4-Amino-1,2,4-triazole

G. A. Berezovskii, V. G. Bessergenev, L. G. Lavrenova, and V. N. Ikorskii

1387

The Heat Capacity of Ordered and Disordered Titanium Monoxide TiO_y

A. A. Valeeva, A. A. Rempel', and A. I. Gusev

1392

The Thermodynamic Properties of Ferrocenylacetic Acid

M. S. Kozlova, N. V. Karyakin, M. S. Sheiman, V. N. Larina, and A. S. Smirnov

1399

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Kinetics of Nucleation on Molecular Condensation Nuclei

E. N. Rybin

1403

The Formation of Carbon-Containing Deposits in the Oxidation of C₂–C₄ Alcohols and Ethylene Glycol on the Surface of Silver Catalysts

S. M. Samokhvalova, O. V. Vodyankina, A. N. Salanov, V. T. Yakushko, and L. N. Kurina

1407

The Role Played by Carbon Deposition Products in Partial Oxidation of Ethylene Glycol to Glyoxal on a Copper Catalyst

A. A. Knyazeva, O. V. Vodyankina, L. N. Kurina, A. N. Salanov, and V. T. Yakushko

1412

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Estimation of the Lowest Solubility of Hydroxides of Heavy Metals in Water

V. P. Svyatokhina, O. Yu. Isaeva, S. V. Pestrikov, and N. N. Krasnogorskaya

1416

Thermodynamic Functions of Dissociation of Valine in the Water–Methanol System at 278.15–318.15 K

E. N. Tsurko, T. M. Shikhova, N. V. Bondarev, and O. V. Samarskaya

1418

The Thermodynamic Characteristics of Solvation of Ions in Organic Solvents

L. P. Safonova, A. M. Kolker, and A. N. Kinchin

1424

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Reorientation Motion of Methyl Group in a 1 : 1 Complex between Antimony Trichloride and Ethylbenzene

I. A. Kyuntsel'

1431

The Synthesis, Structure, and Stability of N-Cetylpyridinium Interhalides:
An Experimental and Quantum-Chemical Study

*G. V. Shilov, O. N. Kazheva, O. A. D'yachenko, M. S. Chernov'yants,
S. S. Simonyan, V. E. Gol'eva, and A. I. Pyshchev* 1436

Computer Calculations of Interdiffusion in a Two-Component System of Hard Spheres
at Various Ratios between Particle Radii and Masses

D. K. Belashchenko 1444

A Density Functional Study of the Structure and Energy Parameters

of $(\text{Me}_n\text{Cp})_2\text{ZrMe}^+\text{A}^-$ Ion Pairs ($n = 0, 2, 5$, $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}_n$, and $\text{A}^- = \text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$)

I. E. Nifant'ev and L. Yu. Ustynyuk 1453

Interatomic Interaction in Complex Xenon Fluorides $\text{XeF}_5^+\text{AF}_6^-$ ($\text{A} = \text{As, Sb, and Bi}$)

A. V. Tsvetkov, M. F. Bobrov, and V. G. Tsirel'son 1459

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Thermodynamic Parameters of Adsorption of Carbon Tetrachloride
on Sodium- and Tetramethylammonium-form Montmorillonites

S. Z. Muminov, D. B. Gulyamova, E. A. Seitova, and G. B. Rakhimova 1468

Microporous Structure of Activated Carbonaceous Fibrous Materials

A. I. Yusevich and E. I. Grushova 1472

Exoemission and the Donor-Acceptor Properties of Zirconium Dioxide Modified
by Yttrium Oxide

I. V. Krylova, A. N. Kharlanov, and V. V. Lunin 1476

**PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES.
CHROMATOGRAPHY**

The Influence of Complexing Agents on the Ion Exchange Ag(I)/Pb(II)
in Thin Polycrystalline PbS Films

N. N. Umarova, N. I. Movchan, R. A. Yusupov, and V. F. Sopin 1485

Influence of Multiposition Filling on the Thermodynamic Isotope Effect
in the Hydrogen- $\text{ZrV}_{2-x}\text{Ni}_x$ System

*S. A. Samoilov, E. P. Magomedbekov, E. N. Koryabkina,
A. B. Sazonov, and A. V. Bochkarev* 1489

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

^1H NMR Analysis of the Self-Dissociation of Riboflavin-monomonucleotide and Its Complexation
with Nicotinamide in an Aqueous Solution

A. N. Veselkov, A. O. Lantushenko, A. S. Chubarov, D. A. Veselkov, and D. B. Devies 1495

Laser-Induced Structural and Chemical Transformations in Adipose Tissues

*N. Yu. Ignat'eva, T. E. Grokhovskaya, V. V. Lunin, V. N. Bagratashvili,
A. P. Sviridov, and G. Sh. Makhmutova* 1503

The Effect of the pH value on the Thermal Stability of Bacterial β -Galactosidase

L. F. Atyaksheva, O. M. Poltorak, and E. S. Chukhrai 1510

Kinetics of Ultrasonic Inactivation of Peroxidase in Aqueous Solutions

E. E. Grintsevich and D. I. Metelitsa 1514

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

An Anomalous Behavior of the Phase Diagram of Ammonium

B. A. Mosienko 1521

SHORT COMMUNICATIONS

An Equation for Approximate Calculation of the Enthalpies of Formation of Binary Oxides A_2BO_4 with K_2NiF_4 -Type Structure from Simple Oxides

L. A. Reznitskii

1525

Enthalpy Factor of Stabilization and a High Cationic

Conductivity of Molybdates $M_2(MoO_4)_3$ with $Sc_2(WO_4)_3$ -Type Structure

L. A. Reznitskii

1528

Birefringence and the Orientation Order in the Eutectic Mixture of 4-Pentyloxy- and 4-Heptyloxy-4'-cyanobiphenyls

V. V. Aleksandriiskii, I. V. Novikov, and V. A. Burmistrov

1531

CHRONICLE

Konstantin Vasil'evich Chmutov (On his Centennial)

1535

УДК 541.3.123.3

ТЕРМОДИНАМИКО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДИАГРАММ ГЕТЕРОГЕННОГО РАВНОВЕСИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

© 2002 г. Л. А. Серафимов

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 03.12.2001 г.

Представлен обзор работ в области термодинамико-топологического анализа стационарных векторных полей и скалярных полей температур (давлений) гетерогенного равновесия двухфазных и многофазных систем, как в отсутствие, так и при протекании двухсторонних химических реакций.

На диаграммах состав–свойство многокомпонентных смесей любое свойство, выраженное некоторой скалярной величиной, не зависящей от времени, индуцирует над концентрационным симплексом стационарное скалярное поле, как правило сложной структуры. Такое поле может быть охарактеризовано набором особых точек. В этих точках модуль градиента равен нулю, а направление его неопределенно. Например, температура при постоянном давлении гетерогенного равновесия n -компонентной двухфазной системы образует над концентрационным симплексом размерности $n - 1$ непрерывное стационарное скалярное поле, т.е. каждому составу одной из равновесных фаз может быть поставлен в соответствие градиент (grad) этой температуры. Производная этого градиента по времени равна нулю

$$d\text{grad}T/d\tau = 0, \quad (1)$$

что отражает стационарность рассматриваемого поля.

Определим условия, когда дифференциал равновесной температуры равен нулю, т.е. $dT = 0$. Очевидно:

$$dT = \text{grad}T dx, \quad (2)$$

т.е. дифференциал температуры есть скалярное произведение градиента температуры на вектор (dx) изменения состава. Здесь

$$\text{grad}T = \left\langle \frac{\partial T}{\partial x_1} \frac{\partial T}{\partial x_2} \frac{\partial T}{\partial x_3} \dots \frac{\partial T}{\partial x_{n-1}} \right\rangle, \quad (3)$$

$$dx = \langle dx_1 dx_2 dx_3 \dots dx_{n-1} \rangle. \quad (4)$$

Равенство $dT = 0$ будет реализовываться в двух случаях: 1) векторы $\text{grad}T$ и dx ортогональны. В соответствии со свойствами градиента последнее условие соответствует движению вдоль изотермо-изобарического многообразия, т.е. вектор

направления движения касается этого многообразия. Вдоль этого многообразия $T = \text{const}$ и $dT = 0$; 2) $\text{grad}T = 0$. В этом случае все частные производные температуры по концентрациям компонентов равны нулю и следовательно, температурная поверхность размерности $n - 1$ реализует особую точку. Эта особая точка может быть минимумом, максимумом или минимаксом.

Фазовое равновесие двухфазных систем, отражающее физико-химическую природу многокомпонентной смеси, может быть в общем виде представлено как функция (ϕ) отображения вектора состава фазы 1 в вектор состава фазы 2, т.е.

$$\phi: X^{(1)} \rightarrow X^{(2)}, \quad (5)$$

где $X^{(2)}$ и $X^{(1)}$ – векторы состава первой и второй фазы.

Условимся за первую фазу считать фазу с меньшей энтропией, т.е. $S^{(1)} < S^{(2)}$. Здесь каждому составу одной фазы ставится в соответствие термодинамически равновесный при заданном давлении состав второй фазы. В общем случае эти составы различаются и степень их различия определяется равновесной нодой, соединяющих составы обеих фаз. Нода η является в свою очередь некоторым вектором, получаемым как разность векторов состава фаз, т.е.

$$\eta^{(12)} = X^{(2)} - X^{(1)}. \quad (6)$$

Противоположно направленный вектор называется ренодой

$$\eta^{(21)} = X^{(1)} - X^{(2)}. \quad (7)$$

Очевидно, что

$$\eta^{(12)} + \eta^{(21)} = 0. \quad (8)$$

Если каждому составу одной из фаз поставить в соответствие ноду (реноду), то образуется

непрерывное стационарное векторное поле нод. При этом если составы термодинамически равновесных фаз одинаковы, то $\eta^{(12)} = \eta^{(21)} = 0$ и реализуется неподвижная точка функции отображения (5). В силу закона Гиббса–Коновалова [1, 2] неподвижные точки функции отображения соответствуют особым точкам стационарных скалярных полей равновесной температуры. Указанное соответствие носит общетермодинамический характер. Совокупность неподвижных точек функции отображения характеризует фазовый портрет того или иного стационарного поля нод (ренод).

Область знаний, в которой сформулирован с помощью термодинамико-топологических методов закон соотношения неподвижных точек стационарных векторных полей нод и особых точек скалярных полей различных свойств, как отображение физико-химических свойств n -компонентных систем, находящихся в термодинамическом равновесии, получило название термодинамико-топологического анализа [3–7] (ТТА), который является с одной стороны ветвью физико-химического анализа [8], с другой – определенным разделом качественной теории гетерогенных равновесий [9].

Термодинамико-топологический анализ включает закономерности термодинамики гетерогенных равновесий и закономерности, вытекающие из топологии, установленные А. Пуанкаре [10] для простейших двумерных пространств, развитых далее для многомерных пространств. Основной задачей ТТА является исследование общей структуры векторных полей нод как двухфазных, так и многофазных систем, т.е. исследование закономерностей взаимного расположения особых точек на фазовых портретах любой компонентности.

Первая попытка установить соотношение между особыми точками разных типов была предпринята Н.С. Курнаковым в 1936 году. Для простейших диаграмм ликвидуса трехкомпонентных смесей им было получено интуитивным путем соотношение [8]:

$$E_3 = P_3 + 1 - K_3, \quad (9)$$

где E_3 – число эвтектик, P_3 – число точек Ван-Рейна, K_3 – число химических соединений.

До этого Шрайнемакерсом [11] было получено с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса [12] 14 различающихся между собой диаграмм векторных полей нод трехкомпонентных смесей путем анализа закономерностей процесса открытого равновесного испарения. Однако никаких обобщений в виде уравнения соотношений между особыми точками разных видов сделано не было. Используя правила, полученные Шрайнемакерсом [11], Рейндерс и де Минье предложили свою классификацию диаграмм трехкомпонентных смесей [13]. Исследования локальных закономерностей траекторий фазовых процессов после Шрайнемакерса были

продолжены Хаазе [14]. В начале 20 века вышел ряд работ А. Пуанкаре, которые были переведены на русский язык в 1947 г. [10]. В этих работах приводилась общая формула соотношения между особыми точками разных типов для случая системы, состоящей из двух дифференциальных уравнений. В 1958 г. была опубликована работа Ю.В. Гурикова [15], в которой для трехкомпонентных двухфазных смесей, состоящих из жидкости и пара, было использовано уравнение А. Пуанкаре [10] для двумерного случая. В работе [15] был впервые поставлен вопрос о локальных и нелокальных закономерностях в диаграммах гетерогенного равновесия систем жидкость–пар трехкомпонентных смесей.

Локальные закономерности векторного поля отвечают на вопрос: какие из возможных типов особых точек, характерных для векторных полей данной размерности, реализуются в определенном классе векторных полей. Нелокальные закономерности отвечают на вопрос, каким фундаментальным уравнением эти особые точки связаны в концентрационном симплексе.

Результаты работы Ю.В. Гурикова и предложенная им классификация подробно описаны в [9]. Им было получено уравнение:

$$8N_3 + 4N_2 + 2N_1 = 8C_3 + 4C_2 + 2C_1 + 2, \quad (10)$$

где N_3 , C_3 – число узлов и седел внутри треугольника, N_2 , C_2 – на сторонах треугольника, N_1 , C_1 – в вершинах треугольника.

До получения этого уравнения автором [15] было принято, что на плоскости векторное поле нод жидкость–пар реализует особые точки только типа “узел” и “седло”. С учетом этого зеркальным отображением треугольника Гиббса был построен октаэдр, который гомеоморфен сфере и использована теорема А. Пуанкаре [10] о соотношении особых точек на сфере размерности равной двум. Числа в (10) соответствуют числам элементов треугольника на октаэдре. После сокращения на 2 и учитывая, что $C_1 + N_1 = 3$ (у треугольника 3 вершины) Ю.В. Гуриковым была получена вторая форма уравнения, которая имеет вид:

$$2N_3 + N_2 + N_1 = 2C_3 + C_2 + 2. \quad (11)$$

На основе полученных форм уравнений он синтезировал 41 диаграмму различающихся векторных полей нод трехкомпонентных смесей.

После появления работ Ю.В. Гурикова исследования в этом направлении были продолжены на кафедре теории растворов Санкт-Петербургского университета и на кафедре химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова. До 1975 года эти исследования были скоординированы [3].

Обсуждаемая в настоящем сообщении теория используется сегодня в решении многих задач как у нас, так и за рубежом. Ниже изложены на современном уровне систематизированные основы термодинамико-топологического анализа.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТТА, ВЫТЕКАЮЩИЕ ИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ

Общим уравнением, связывающим дифференциал температуры и дифференциал давления с координатами равновесной ноды, связывающей составы первой и второй фаз, является уравнение Ван-дер-Ваальса–Сторонкина [9], которое имеет вид:

$$\Delta V^{(12)} dP = \Delta S^{(12)} dT + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (x_i^{(2)} - x_i^{(1)}) g_{ik}^{(1)} dx_k^{(1)} \quad (12)$$

(если базовой является первая фаза),

$$\Delta V^{(21)} dP = \Delta S^{(21)} dT + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (x_i^{(1)} - x_i^{(2)}) g_{ik}^{(2)} dx_k^{(2)} \quad (13)$$

(если базовой является вторая фаза), где P – давление, T – температура; $\Delta V^{(12)}$, $\Delta S^{(12)}$ – дифференциальные изменения мольных объема и энтропии при фазовом переходе из фазы 1 в фазу 2, $\Delta V^{(21)}$, $\Delta S^{(21)}$ – из фазы 2 в фазу 1; $g_{ik}^{(1)}$, $g_{ik}^{(2)}$ – вторые производные изобарно-изотермического g -потенциала Гиббса для первой и второй фазы соответственно; $x_i^{(2)}$, $x_i^{(1)}$ – концентрации компонента i во второй и первой фазе соответственно.

Несмотря на утверждение, что это уравнение является ошибочным [16], оно правильно отображает обмен между двумя фазами [17] и является уравнением нулевого потенциала [18] в координатах потенциала Гиббса. На основании (12) и (13) были получены модификации этих уравнений, которые при постоянном давлении имеют вид [4, 7, 19]:

$$\Delta S^{(12)} \text{grad} T + |G|_{PT}^{(1)} (\mathbf{X}^{(2)} - \mathbf{X}^{(1)}) = 0, \quad (14)$$

$$\Delta S^{(21)} \text{grad} T + |G|_{PT}^{(2)} (\mathbf{X}^{(1)} - \mathbf{X}^{(2)}) = 0, \quad (15)$$

$|G|_{PT}^{(1)}$ и $|G|_{PT}^{(2)}$ – матрицы вторых производных изобарно-изотермического потенциала первой и второй фаз при постоянном давлении и температуре.

Аналогичные уравнения можно получить, приняв постоянной равновесную температуру T . Будем в дальнейшем использовать уравнение (14), которое удобно для рассмотрения процессов от-

крытого равновесного испарения. Перепишем (14) в координатной форме, получим уравнение отображения векторного поля нод на векторное поле градиента равновесной температуры при постоянном давлении:

$$-\Delta S^{(12)} \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial x_1} \\ \frac{\partial T}{\partial x_2} \\ \dots \\ \frac{\partial T}{\partial x_{n-1}} \end{pmatrix} = \quad (16)$$

$$= \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} & \dots & g_{1n-1} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} & \dots & g_{2n-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ g_{n-11} & g_{n-12} & g_{n-13} & \dots & g_{n-1n-1} \end{pmatrix}_{P,T}^{(1)} \begin{pmatrix} x_1^{(2)} - x_1^{(1)} \\ x_2^{(2)} - x_2^{(1)} \\ \dots \\ \dots \\ x_{n-1}^{(2)} - x_{n-1}^{(1)} \end{pmatrix}.$$

Величина $\Delta S^{(12)}$ здесь выступает в качестве скалярного множителя.

Функциональная матрица отображения в силу устойчивости фазы 1 относительно непрерывных изменений состава положительно определена. Отображения рассматриваемого типа характеризуются переходом от одного векторного поля к другому, топологически ему эквивалентному. Следовательно, эти поля будут реализовывать одни и те же особые точки, причем одного и того же типа.

Теоретически можно представить себе движение фигуративной точки в поле градиента температуры, при котором в каждой точке траектории градиент лежит на касательной прямой к этой траектории. Такое движение описывается системой уравнений вида [7]:

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = \text{grad} T. \quad (17)$$

Матрица коэффициентов линейного приближения в окрестности особых точек этой существенно нелинейной системы имеет вид [7]:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 T}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 T}{\partial x_1 \partial x_3} & \dots & \frac{\partial^2 T}{\partial x_1 \partial x_{n-1}} \\ \frac{\partial^2 T}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} & \frac{\partial^2 T}{\partial x_2 \partial x_3} & \dots & \frac{\partial^2 T}{\partial x_2 \partial x_{n-1}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 T}{\partial x_{n-1} \partial x_1} & \frac{\partial^2 T}{\partial x_{n-1} \partial x_2} & \dots & \dots & \frac{\partial^2 T}{\partial x_{n-1}^2} \end{pmatrix}.$$

Эта матрица симметрична и, следовательно, система уравнений (17) реализует только особые точки типа обобщенного узла или седла [4, 7, 19, 20]. Учитывая (16), очевидно, что и векторное поле нод (ренод) будет реализовывать только этот тип особых точек.

Отметим, что в случае чистых компонентов и особых точек, расположенных на граничных элементах симплекса, в общем случае реализуется топологический экстремум или экстремум смешанного типа, т.е. тополого-геометрический. Аналогичные экстремумы реализуются в случае систем жидкость–твердое тело с распадом твердой фазы, однако, как было показано в [20], и в этих случаях реализуются только узлы и седла.

Полученное выше простое доказательство для n -компонентных смесей повторяет результат, впервые полученный Жаровым иным путем, на основе теоремы Пароди [21]. В [22] это доказательство отмечено как слабая версия, хотя авторами [22] альтернативного доказательства общего вида не приведено. В [23] для частных случаев трехкомпонентных смесей, в которых паровая фаза принята идеальным газом, представлено доказательство для особых точек, соответствующих чистым компонентам и бинарным азеотропам. Этот частный результат фактически повторяет результаты, изложенные в общем виде в [21] без допущения об идеальности паровой фазы и для смеси любой компонентности.

Неудачи многих зарубежных исследователей при попытках доказать теорему о локальных свойствах векторных полей равновесных нод вполне объяснимы. За рубежом уравнение Ван-дер-Ваальса–Сторонкина [9] неизвестно. Последнее подтверждается попытками получить некоторое подобие этих уравнений, которые в общем неудачны в своей основе.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО ХАРАКТЕРА

Общая теория нелинейных векторных полей изложена в [24–26]. Нелокальные закономерности любого векторного поля тесно связаны с понятием индекса Пуанкаре [25] особых точек. Индекс Пуанкаре особой точки векторного поля нод, как и любого векторного поля, определяется числом вращений вектора-ноды при обходе точки вдоль замкнутого контура [25]. Для многомерных случаев этот индекс есть степень отображения сферы движения на сферу направления [24]. Индекс особой точки при $P = \text{const}$ определяется как +1 или –1. Такие значения индекса имеют особые точки, соответствующие грубым фазовым портретам, т.е. портретам, которые сохраняют свою структуру при дифференциальном изменении, например, давления [26]. Характерно, что индекс простой (неособой) точки всегда равен нулю [24].

Системы жидкость–пар

Каждая особая точка характеризуется набором характеристических корней λ , число которых равно размерности концентрационного симплекса. В рассматриваемом случае характеристические корни определяются на основе матрицы коэффициентов линейного приближения нелинейной системы уравнений открытого равновесного испарения, которая имеет вид [11]:

$$d\mathbf{X}/d\tau = \mathbf{X}^{(2)} - \mathbf{X}^{(1)}, \quad (18)$$

где $d\tau = d \ln m$, m – количество фазы 1.

Матрица коэффициентов линейного приближения приведена ниже [20]:

$$K = \begin{pmatrix} K_1^0 - 1 + x_1^0 \frac{\partial K_1}{\partial x_1} & x_1^0 \frac{\partial K_1}{\partial x_2} & x_1^0 \frac{\partial K_1}{\partial x_3} & \dots & x_1^0 \frac{\partial K_1}{\partial x_{n-1}} \\ x_2^0 \frac{\partial K_2}{\partial x_1} & K_2^0 - 1 + x_2^0 \frac{\partial K_2}{\partial x_2} & x_2^0 \frac{\partial K_2}{\partial x_3} & \dots & x_2^0 \frac{\partial K_2}{\partial x_{n-1}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{n-1}^0 \frac{\partial K_{n-1}}{\partial x_1} & x_{n-1}^0 \frac{\partial K_{n-1}}{\partial x_2} & x_{n-1}^0 \frac{\partial K_{n-1}}{\partial x_3} & \dots & K_{n-1}^0 - 1 + x_{n-1}^0 \frac{\partial K_{n-1}}{\partial x_{n-1}} \end{pmatrix}.$$

Здесь K_i – коэффициент распределения i -го компонента между фазами K_i^0 – предельный коэффициент распределения при $x_i \rightarrow 0$.

Характеристические корни λ , число которых равно $n - 1$, где n – число компонентов в смеси, определяются из уравнения:

$$[K - \lambda E] = 0, \quad (19)$$

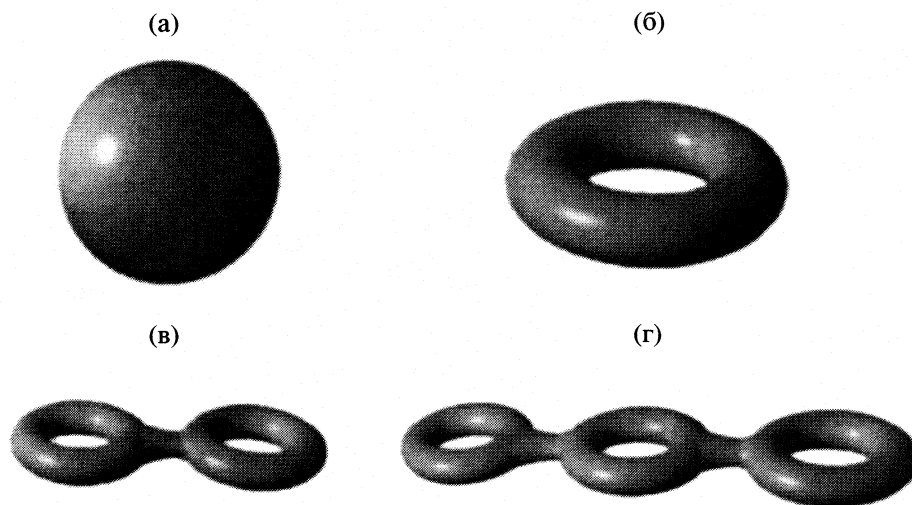


Рис. 1. Двумерные многообразия разного рода P : а – сфера ($P = 0$), б – тор ($P = 1$), в – крендель с двумя дырками ($P = 2$), г – крендель с тремя дырками ($P = 3$).

где E – единичная матрица.

Так как скалярное поле равновесной температуры и векторное поле нод топологически подобны [7, 19], матрица K имеет вещественные характеристические корни λ [7]. В случае особой точки типа “узел” все λ положительны (устойчивый узел) или отрицательны (неустойчивый узел). Если реализуется особая точка седло, то часть λ отрицательна, а часть положительна. В общем случае

$$\text{sign } i = \text{sign} \prod_{i=1}^{n-1} \lambda_i, \quad (20)$$

т.е. знак индекса определяется произведением знаков характеристических корней.

В связи с этим, если обозначить узлы буквой N , а седла буквой C , то, очевидно, устойчивые узлы будут всегда иметь индекс $i = +1$, и этому будет соответствовать обозначение N^+ . Неустойчивые узлы имеют индекс, знак которого определяется размерностью концентрационного симплекса, то есть $i = (-1)^{n-1}$ где n – число компонентов рассматриваемой смеси. Если n – нечетно, то $i = +1$, а если четно, то $i = -1$. Знак индекса седла определяется числом отрицательных характеристических корней уравнения (19), число которых обозначим p , т.е. здесь $i = (-1)^p$. Если p – четно $i = +1$, а если нечетно $i = -1$. Величина p называется порядком седла. Таким образом, для симплексов четной размерности все узлы положительны, а для нечетной – устойчивые узлы положительны, а неустойчивые – отрицательны. Знак седла C определяется четностью его порядка.

Теорема об алгебраической сумме особых точек гласит, что индекс многообразия с краем, на границе которого нет ни одной особой точки, ра-

вен сумме индексов i особых точек, расположенных внутри этого многообразия [24], т.е.

$$I = \sum_{k=1}^L i M_k. \quad (21)$$

Естественно, индексом одного и того же знака могут обладать сразу несколько точек, поэтому для векторного поля нод можно записать:

$$I = N^+ + C^+ - N^- - C^-. \quad (22)$$

Теорема об алгебраической сумме индексов особых точек на многообразии с краем демонстрирует весьма интересный факт, а именно наличие своеобразной алгебры индексов, которую можно назвать алгеброй окрестностей особых точек.

Особыми точками векторного поля нод являются точки, соответствующие чистым компонентам, и особые точки различной компонентности, начиная от бинарных и кончая n -компонентными особыми точками. В частном случае систем жидкость–пар особыми точками являются точки компонентов и точки азеотропов. Это выражается следующим кортежем, который определяет класс рассматриваемой смеси [27]:

$$\langle M_1 M_2 M_3 \dots M_n \rangle,$$

где индекс означает компонентность особой точки.

Любой концентрационный симплекс является многообразием с краем, однако на его границе расположены особые точки, начиная с точек компонентности $n - 1$ и кончая чистыми компонентами. В связи с этим использовать впрямую теорему об алгебраической сумме не представляется возможным. Вместе с тем, имеется другая теорема, а именно теорема Хопфа [28], которая применима для замкнутых многообразий (т.е. многообразий без края), приведенных на рис. 1.

К многообразиям такого типа относятся сфера, тор, крендель и др. [29, 30].

Согласно теореме Хопфа индекс замкнутого многообразия не зависит от структуры расположенного на этом многообразии векторного поля и числа особых точек, а определяется величиной, называемой характеристикой Эйлера (Θ). При этом

$$\Theta = (1 - R)[1 + (-1)^m], \quad (23)$$

где R – род замкнутой поверхности равный числу дыр в ней, m – размерность замкнутой поверхности.

Таким образом, согласно теореме Хопфа, на сфере размерности m для любого векторного поля нод справедливо:

$$N^+ + C^+ - N^- - C^- = 1 + (-1)^m. \quad (24)$$

Здесь буквами N и C обозначены числа особых точек, которые входят в уравнение со знаком своего индекса, что отражается также верхним индексом.

Теорема Хопфа также может быть использована для получения общего закона формирования векторного поля нод на границе любого симплекса. Отметим, что граница любого $n - 1$ -мерного симплекса гомеоморфна сфере размерности $n - 2$, где n – число компонентов смеси. В связи с этим математическое выражение закона формирования векторного поля нод на границе концентрационного симплекса имеет вид [5–7]:

$$N^+ + C^+ - N^- - C^- = 1 + (-1)^{n-2}. \quad (25)$$

Отметим, что все индексы, а, следовательно, и знаки особых точек берутся в этом случае относительно границы, на которой число характеристических корней, определяемых (19), равно $n - 2$.

Что касается самого концентрационного симплекса, то необходимо было перевести результат с замкнутого многообразия типа сферы любой размерности на многообразие с краем, которым является концентрационный симплекс. Подобную задачу для двумерного случая решал А. Пуанкаре [10].

В.Т. Жаров по методу Ю.В. Гурикова построил зеркальным отображением тетраэдра трехмерную поверхность, являющуюся гомологом октаэдра в четырехмерном пространстве и, обобщив результаты для бинарных, тройных и четверных смесей, получил уравнение [31–33]:

$$\sum_{M=1}^{M=n} 2^M (N_M^+ + C_M^+ - N_M^- - C_M^-) = 1 + (-1)^{n-1}, \quad (26)$$

индекс M здесь принимает значения $M = 1, 2, 3, \dots, n$ и означает компонентность особой точки.

Уравнение (26) было рекомендовано как математическая интерпретация закона формирования векторных полей нод жидкость–пар для любой n -компонентной смеси. Строгое доказательство этого уравнения в общем виде для n -ком-

понентных смесей было получено значительно позже в [34]. Фактически (26) является обобщением на n -компонентные смеси полученной Гуриковым формы, определяемой уравнением (10).

В [7, 20, 35–42] был использован другой способ отображения результатов со сферы на концентрационный симплекс. По этому способу два идентичных концентрационных симплекса склеивались по границе с получением диэдра, который будучи раздут превращался в сферу размерности $n - 1$. Таким образом, если в (26) внутренние особые точки повторялись 2^n раз, то в полученном этим способом уравнении все внутренние точки повторялись дважды, а любая граничная особая точка располагалась на экваторе многомерной сферы и имела коэффициент повторяемости не 2^M , а единицу. Полученное при этом уравнение имело вид:

$$2(N_n^+ + C_n^+ - N_n^- - C_n^-) + N_G^+ + C_G^+ - N_G^- - C_G^- = 1 + (-1)^{n-1}, \quad (27)$$

где индекс n относится к внутренним точкам, а G – к граничным.

При этом

$$N_G^+ + C_G^+ + N_G^- + C_G^- = M_G - M_G^0, \quad (28)$$

где M_G – общее количество особых точек, расположенных на граничных элементах концентрационного симплекса, M_G^0 – имеющих нулевой индекс относительно граничного концентрационного пространства.

Таким образом, если использовать (25), то в него не войдут особые точки, относящиеся к множеству M_G^0 . Это объясняется тем [39, 43], что структуру граничного концентрационного пространства симплекса любой размерности формируют различные элементы, которые соответствуют составляющим смесям различной компонентности рассматриваемой n -компонентной смеси. Этим составляющим ставятся в соответствие граничные симплексы различной размерности от 0 до $n - 2$.

Таким образом, учитывая, что каждая составляющая, соответствующая рассматриваемой n -компонентной смеси, является независимой в смысле ее физико-химического поведения, граничное пространство получается склеенным. В связи с этим, одна и та же особая точка, расположенная на граничном элементе размерности $n - 3$, может выступать в двух соседних элементах размерности $n - 2$ как особая точка, имеющая индекс Пуанкаре разного знака, т.е. являющаяся сложной особой точкой, индекс Пуанкаре которой равен нулю. Установлено [39, 43], что такими граничными сложными особыми точками являются положительно-отрицате-

льные узлы, седлоузлы и положительно-отрицательные седла. Таким образом:

$$M_G^0 = N^+ N^- + C^- N^+ + C^+ N^- + C^+ C^- \quad (29)$$

Доказано, что этим перечнем исчерпывается все возможные случаи сложных граничных особых точек.

На рис. 2 приведены примеры сложных особых точек, которые являются граничными и не входят в (27). Все эти точки относительно самого концентрационного пространства являются различными седлами, т.е. имеют индекс, отличный от нуля и потому входят в (26). Оба уравнения в то же время позволяют воспроизвести все типы фазовых портретов любых многокомпонентных смесей.

В работе [43] была установлена связь между двумя формами, которые соответствуют (26) и (27). Оказалось, что существует третье уравнение, связывающее особые точки, которые являются сложными относительно границы и особые точки, которые имеют индекс, отличный от нуля относительно границы:

$$\sum_{k=1}^{n-2} (2^{n-1} - 2^k) (A_k^+ - A_k^-) - \sum_{k=1}^{n-2} 2^k (B_k^+ - B_k^-) = [1 + (-1)^{n-1}] (2^{n-1} - 1), \quad (30)$$

где A_k^+ и A_k^- – число граничных особых точек, имеющих индекс Пуанкаре, отличный от нуля относительно граничного пространства, B_k^+ и B_k^- – имеющих индекс равный нулю относительно границы и индекс +1 и –1 относительно полного концентрационного пространства. Очевидно $M_G^0 = \sum_{k=1}^{n-2} (B_k^+ + B_k^-)$ и эти точки не войдут в (27), но будут представлены в (26) как седла с различными индексами.

Дальнейший анализ (26) и (27) показал, что (26), полученное построением многомерных аналогов октаэдра в случае четного числа компонентов в исследуемой смеси, описывает ситуацию как в многомерных симплексах, так и в комплексах типа многомерных кубов, сложных призм и т.д., являющихся концентрационными пространствами для систем, в которых протекают химические реакции и, в частности, для так называемых взаимных систем [44, 45]. Если же число компонентов нечетно, это уравнение дает неверные результаты. В то же время (27) применимо для любой конфигурации и любой размерности концентрационных пространств, являясь инвариантным относительно этих показателей.

Таким образом, излишняя детализация, свойственная уравнению (26), приводит к потере его

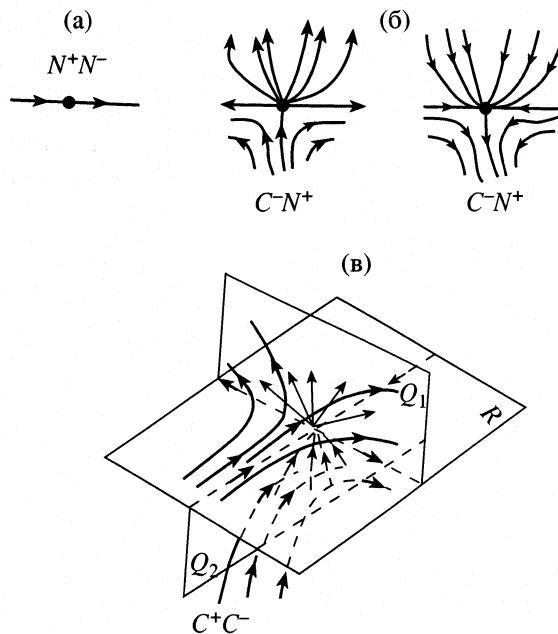


Рис. 2. Примеры сложных граничных особых точек; $n = 3$ (а), 4 (б), 5 (в), n – число компонентов в смеси.

общности. В связи с этим было получено дополнительное уравнение, являющееся аналогом (26), в котором вместо многомерной сферы, т.е. многообразие нулевого рода, был использован многомерный тор, т.е. многообразие первого рода [46]:

$$\sum_{M=1}^{M=n} 2^{M-1} (N_M^+ + C_M^+ - N_M^- - C_M^-) = 0. \quad (31)$$

Это уравнение описывает концентрационные пространства типа многомерных кубов и практически отвечает на вопрос, почему (26) дает правильные результаты для этого случая, когда число компонентов четно. Очевидно, в этом случае оно переходит в (31).

Правомомерность обобщения (25)–(27) и (31) на случай n компонентов подтверждается анализом комбинаторно правильных многогранников, получаемых с помощью уравнения Эйлера. Так, начиная с размерности больше двух, возможны трехмерные и многомерные симплексы, трехмерные и многомерные кубы, трехмерные октаэдры и многомерные аналоги октаэдра. Остальные фигуры, возможные в трехмерном и четырехмерном пространствах, в пространствах размерности больше четырех не реализуются.

Системы с твердой фазой

До сих пор рассматривались гетерогенные системы жидкость – пар, на примере которых развивалось это научное направление. В [47–54] на основе (27) рассмотрены бинарные, тройные,

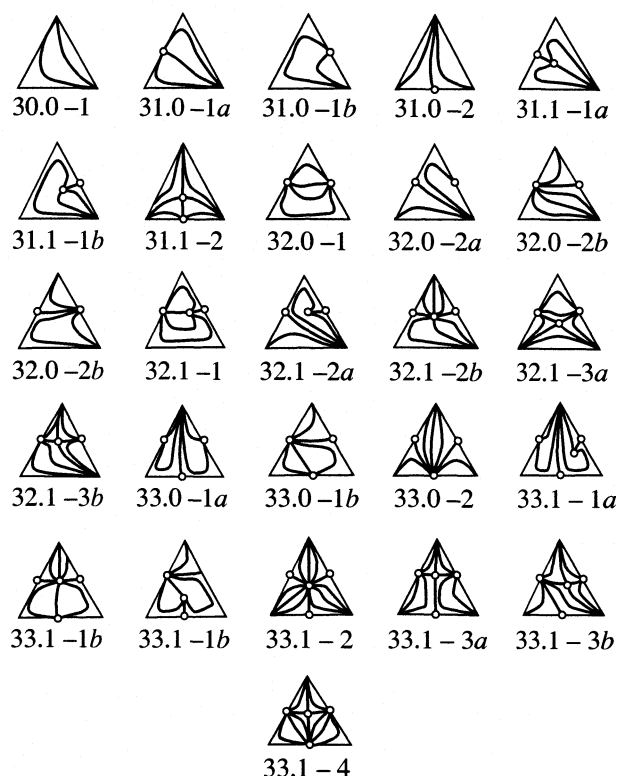


Рис. 3. Непротиворечивые термодинамически фазовые портреты диаграмм открытого равновесного испарения трехкомпонентных смесей. Первые три цифры – класс диаграммы, четвертая – тип, буквами обозначены подтипы.

четверные и многокомпонентные, а также взаимные смеси типа жидкость–твердое тело, как для непрерывных твердых растворов, так и для систем с распадом твердой фазы. В системах жидкость–твердое тело с распадом твердой фазы внутри симплекса наряду с геометрическими реализуются топологические экстремумы (эвтектики) и минимаксы (точки Ван-Рейна) в силу того, что склеенными здесь являются области кристаллизации на гиперповерхностях ликвидуса. Это является существенным отличием от систем жидкость–пар и систем расплав–твердый непрерывный раствор, для которых склеенными являются границы концентрационного симплекса, и кроме особых точек, соответствующих чистым компонентам на скалярных полях температуры, остальные особые точки соответствуют геометрическим или геометро-топологическим экстремумам. Кроме того, диаграммы систем жидкость–твердое тело характеризуются большим многообразием особых точек, чем диаграммы систем жидкость–пар. Эти точки порождены разными причинами и имеют в соответствующей литературе разные названия, хотя по существу они являются только узлами, седлами или проходными точками

и перитектиками, имеющими нулевой индекс и не входящими в (27).

В [55, 56] рассмотрены с помощью уравнения (27) общие свойства диаграмм стационарных скалярных полей типа состав–свойство. На основе (27) создан ряд алгоритмов синтеза структур возможных диаграмм векторных полей нод. Первый строгий алгоритм на основе (26) для систем жидкость–пар изложен в [35, 37, 42]. В качестве инварианта структуры установлено взаимное расположение единичных K_i -многообразий в концентрационных симплексах, т.е. многообразий вдоль которых термодинамический коэффициент распределения компонента i между жидкой и паровой фазами равен единице. Примеры использования этого алгоритма и полученные результаты приведены в [3–6, 57–60].

В частности, для трехкомпонентных смесей создана исчерпывающая классификация диаграмм векторных полей нод, в которой классификация Ю.В. Гурикова [15] дополнена четырьмя новыми диаграммами. После работ [39, 42] общее число возможных диаграмм векторных полей нод с учетом антиподов, которые имеют идентичные топологически, но по разному ориентированные векторные поля нод, составило 49. В [61] эта классификация с успехом использована для систем расплав–непрерывный твердый раствор.

На рис. 3 приведены все возможные не противоречащие термодинамике гетерогенных смесей диаграммы траекторий открытого равновесного испарения, которые однозначно характеризуют векторные поля нод трехкомпонентных смесей. На рис. 4 показаны соответствующие векторным полям скалярные поля равновесных температур.

Интересно, что рассмотрение реальной дистилляции с помощью уравнения Релея, где в отличие от равновесного открытого испарения уходящий пар не равновесен жидкости, с использованием уравнений массопереноса в многокомпонентных смесях показало, что число фазовых портретов остается тем же, что и для равновесного открытого испарения [62].

Авторы [63, 64] сделали попытку оценить вероятность реализации в природе диаграмм трехкомпонентных смесей и обосновать малую вероятность реализации ряда диаграмм. Вместе с тем, была еще раз подтверждена термодинамическая обоснованность всех приведенных в [39–42] диаграмм. В серии работ [65–72] создан и описан другой алгоритм синтеза на базе ЭВМ диаграмм, соответствующих смесям, содержащим 30–40 компонентов и имеющим до 200 бинарных и тройных азеотропов. Разработаны и другие алгоритмы [73]. Попытки создания алгоритмов синтеза структур предприняты также в [22, 23].

В [35–42] рассмотрены так называемые моноазеотропные смеси, в которых на любом элемен-

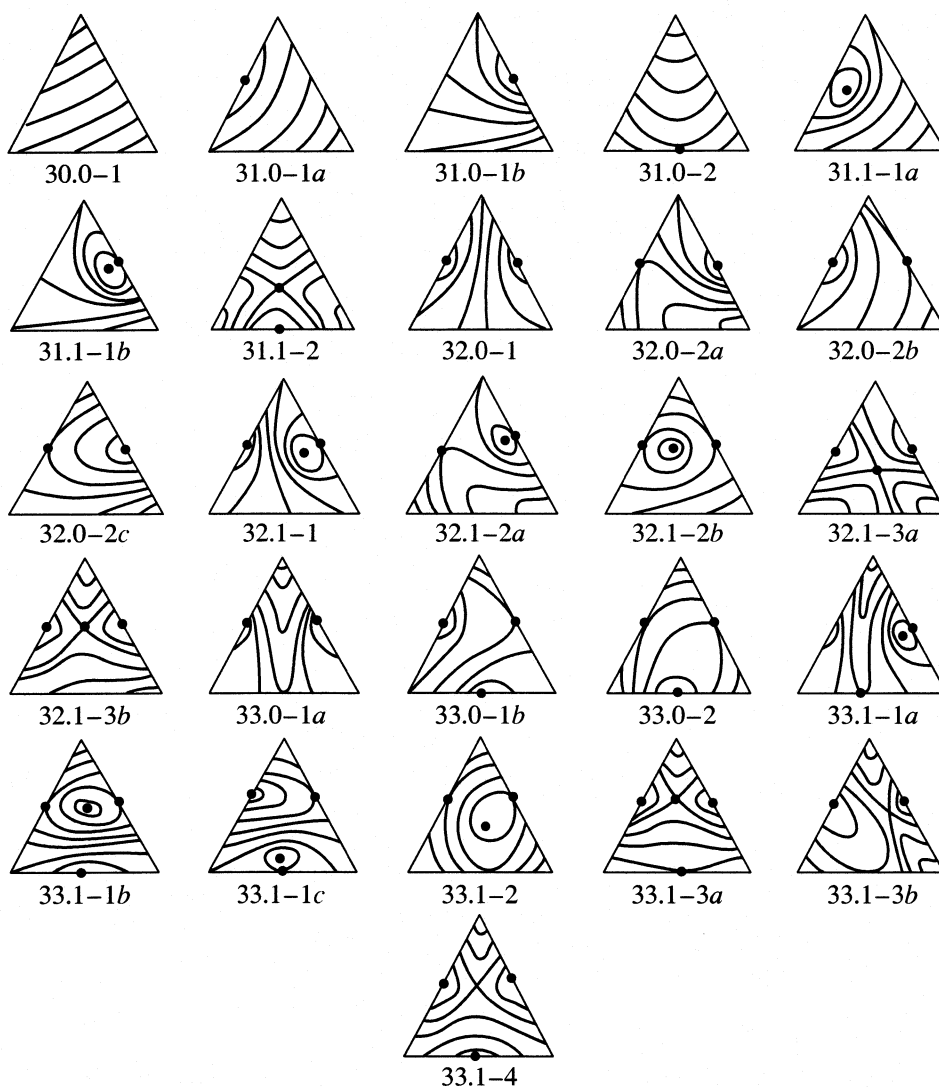


Рис. 4. Непротиворечивые термодинамически диаграммы скалярных полей равновесной температуры. Линиями отмечены изотермо-изобары.

те концентрационного симплекса может быть не более одного азеотропа. В связи с этим появились утверждения [74], что (26) и (27) применимы только к моноазеотропным системам. В [75–79] классификация распространена на биазеотропные тройные смеси. В дальнейшем она может включать и триазеотропные смеси, однако на сегодня исследовано экспериментально только 7 бинарных биазеотропных смесей [80–83] и только одна бинарная триазеотропная [84].

В общем, уравнения (25)–(31) охватывают все возможные термодинамически непротиворечивые диаграммы, включая моно-, би- и триазеотропные смеси. Пока только 60% трехкомпонентных моноазеотропных фазовых портретов подтверждено экспериментально. Остальные ждут своего подтверждения. Многие из них моделируются с помощью различных моделей фазового

равновесия. Вместе с тем, появились работы, в которых осуществлена попытка сузить возможное число диаграмм и предложить свою классификацию [85–87]. Как показано в [88], в этих статьях, к сожалению, допущены грубые ошибки. В действительности, нет никаких общетермодинамических оснований суживать предложенную в [39, 42] классификацию. Рассматриваемая классификация является классификацией эквивалентности. За каждым топологическим портретом находятся многие реальные смеси, число которых конечно, но очень велико. Важным здесь является полнота множества фазовых портретов.

На сегодня имеется практически три типа классификаций: классификация Ю.В. Гурикова [13], [9], классификация, предложенная В.Т. Жаровым [3] и классификация, предложенная в [42] и опи-

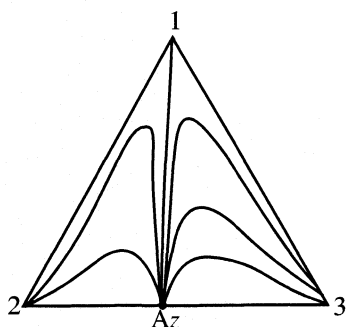


Рис. 5. Тонкая структура фазового портрета с тангенциальным азеотропом второй кратности.

нованной является классификация трехкомпонентных смесей, предложенная в [39].

Возможности классифицировать диаграммы векторных полей под смесей, содержащих более трех компонентов, рассмотрены в [3, 4–7, 42], однако число таких диаграмм настолько велико, что требуется очень много времени на их подсчет. Вместе с тем, учитывая, что общий закон структуры векторных полей под известен, анализ в каждом конкретном случае, особенно с помощью ЭВМ, не представляет затруднений.

Принципиальным шагом вперед стало распространение области использования (25)–(31) для случая многофазных систем [89–97] жидкость–пар, включая гетероазеотропные и системы жидкость–твердое тело с распадом твердой фазы [47–54]. В [6, 98–109] исследованы также системы, в которых протекают химические реакции, а в

санная подробно в [39]. Все эти классификации отличаются обозначением того или иного типа или включением антиподов [3]. По нашему мнению, наиболее компактной и теоретически обос-

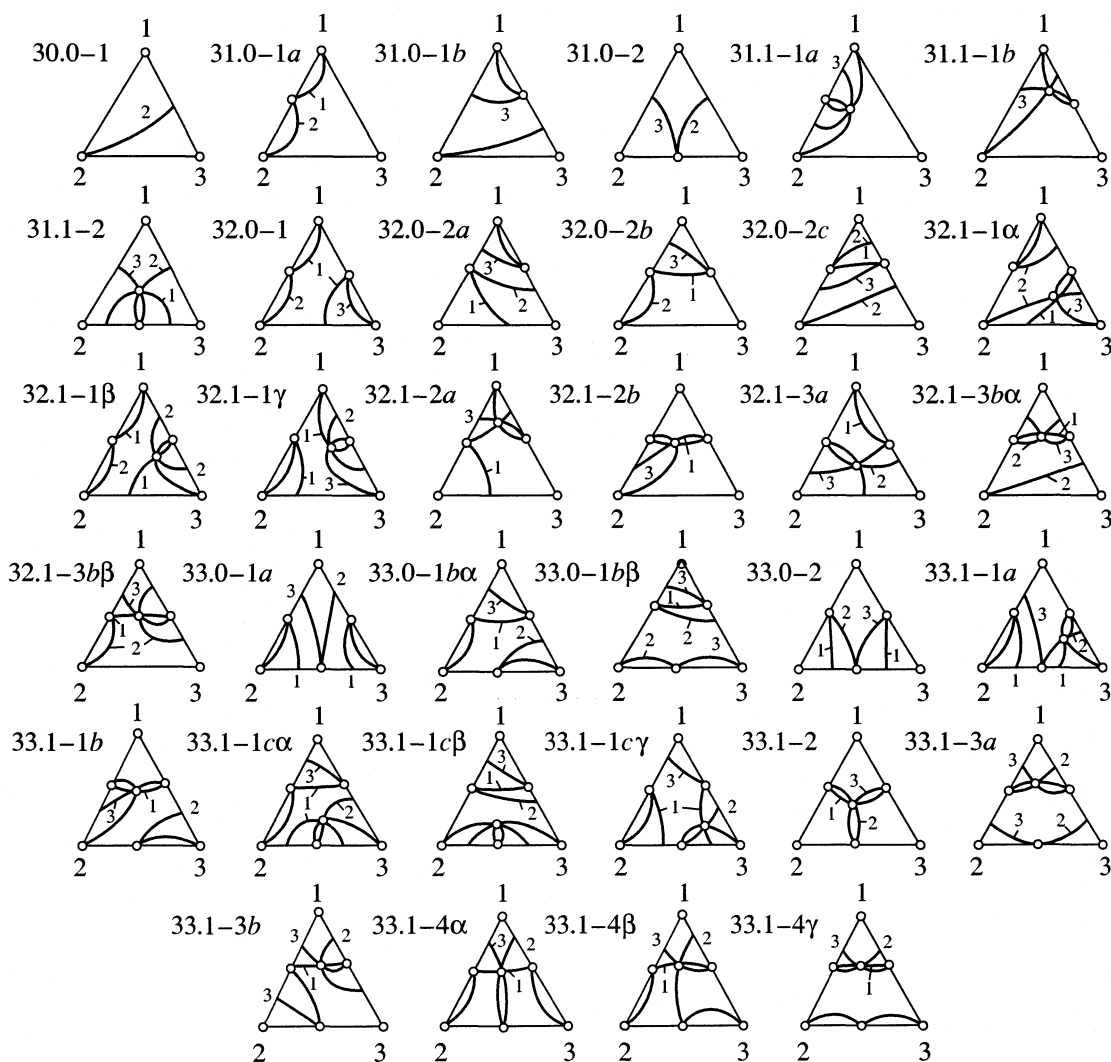


Рис. 6. Термодинамически непротиворечивые диаграммы единичных K -линий трехкомпонентных смесей. Цифрами помечены линии, относящиеся к определенному компоненту. Буквами α , β , γ помечены диаграммы, принадлежащие одному классу, типу и подтипу, но имеющие разный ход единичных K -линий.

[110–116] – системы с нераспределенными между фазами компонентами.

Исследования в области термодинамико-топологического анализа привели к теоретическому обоснованию тангенциальной азеотропии, которую открыл и подробно описал В. Свентославский [117]. Наличие диаграмм с тангенциальными азеотропами позволило проследить взаимные переходы различных фазовых портретов друг в друга, включая моно-, би- и триазеотропию [118–121]. Необходимо отметить, что переходы такого типа происходят в точном соответствии с уравнениями (25)–(27) и (31).

Диаграммы, имеющие тангенциальный азеотроп или тангенциальную особую точку, относятся к тонким структурам, которые существуют при определенной величине внешнего параметра. Интересно, что в [13] в число возможных диаграмм введена диаграмма открытого равновесного испарения, приведенная на рис. 5. В [15] эта диаграмма исключена из рассмотрения как термодинамически необоснованная. В [120] доказано, что исключение данной диаграммы из числа диаграмм, относящихся к грубым структурам, вполне обосновано, так как она относится к тонким структурам тангенциальной азеотропии второй кратности.

Наряду с диаграммами векторных полей нод и скалярных полей равновесных температур в тройных смесях исследованы диаграммы единичных K -линий [42, 122] и диаграммы единичных α -линий, т.е. линий, вдоль которых $(x_i^{(2)}/x_i^{(1)})(x_j^{(1)}/x_j^{(2)}) = 1$ [123]. На рис. 6 приведены непротиворечивые термодинамически диаграммы единичных K -линий тройных смесей. По сравнению с диаграммами открытого равновесного испарения их число больше и составляет, с учетом возможности образования антиподов, 65 диаграмм. Это связано с тем, что одной и той же диаграмме открытого равновесного испарения могут соответствовать несколько диаграмм единичных K -линий. Эти диаграммы отмечены буквами α , β , γ .

Работа [123] получила дальнейшее развитие в [124–134].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, независимо от числа как инертных, так и химически активных компонентов, числа фаз и числа возможных азеотропов в пределах любого из элементов концентрационных симплексов и комплексов, уравнение алгебраической суммы особых точек диаграмм векторных полей нод, так же, как и скалярных полей равновесных температур, остается неизменным. Последнее не является случайным, так как все эти уравнения являются математическим выражением общего закона сохранения индекса век-

торных полей на замкнутых многообразиях, независимо от характера поля. Характер же векторных полей нод гетерогенного равновесия определяется термодинамикой, которая выделяет класс эквивалентности стационарных векторных полей с присущим этому классу свойствами. Прикладное значение рассмотренных выше закономерностей подробно рассмотрено в монографиях [3, 5, 6, 108, 135] и в обзорах [4, 7].

Практическое использование основных закономерностей и следствий из фундаментальных положений ТТА позволило создать общую теорию ректификации многокомпонентных азеотропных смесей, в том числе с протеканием химических реакций. Прежде всего необходимо отметить работы по синтезу оптимальных технологических схем на основе ТТА диаграмм азеотропных смесей [3–6, 42, 135], а также развитие концепции оптимальности технологических схем азеотропных смесей [136–142].

В настоящее время окончательно сформулирован и опробирован на многих конкретных примерах [97] введенный впервые в [42] принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения, позволяющий преодолеть ограничения физико-химического характера на получение фракций заданного состава. Принцип устанавливает взаимосвязь между структурой диаграммы фазового равновесия многокомпонентной смеси и структурой комплекса колонн, разделяющих эту смесь [143–146].

На основе ТТА были созданы многие технологические схемы выделения целевых продуктов производств основного органического синтеза и смежных производств. Так были разработаны технологические схемы ректификации масляных альдегидов [147], бутиловых спиртов [148] и пропионового альдегида [149], полученных методом оксосинтеза, выделения низших карбоновых кислот из фракций оксидата прямогонного бензина [150]. На основе ТТА созданы технологические схемы выделения этилацетата, этанола и метилэтилкетона из фракции окисления газового бензина [151], а также схемы регенерации винилацетата и метанола из полимеризата производства поливинилового спирта [152], схема разделения гетероазеотропной смеси бутилацетат–бутанол–вода [153]. Предложены схемы разделения продуктов гидрирования n -нитроанилина [154], легкой фракции эпоксида при совместном получении окиси пропилена и стирола [155], смесей *цис*- и *транс*-изомеров кротононитрила, различных растворителей в производствах кино-, фотоматериалов и фармацевтических препаратов.

Помимо непосредственной практической значимости термодинамико-топологический анализ явился основой проводимых как у нас, так и за рубежом исследований ранее неизвестных явлений.

Так, при одних и тех же соотношениях количеств дистиллата и кубового продукта при определенных флегмовых числах имеются режимы, отличающиеся ходом траекторий ректификации (диаграмма класса 3.1.0 тип 16 [156]). Этот факт послужил началом исследований так называемого явления полистационарности процессов многокомпонентной ректификации [157–159].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Konowalow D. Über die Dampfspannung der Flüssigkeitsgemische. Metsen–Wittig. Leipzig, 1981.
2. Гиббс Д.В. Термодинамика. Статическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
3. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 239 с.
4. Серафимов Л.А. // Теор. основы хим. технологии. 1987. Т. 21. № 1. С. 74.
5. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1992. 452 с.
6. Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Писаренко Ю.А., Солохин А.В. Технология основного органического синтеза. Совмещенные процессы. М.: Химия, 1993. 412 с.
7. Serafimov L.A. Thermodynamic and Topological Analysis of Liquid–Vapor Phase Equilibrium Diagrams and Problems of Rectification of Multicomponent Mixtures. Chapter 10. Mathematical Methods in contemporary chemistry. Gordon and Breach Publishers, 1996. P. 557.
8. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. Л.: ОНТИ-Химтеорет, 1936. 94 с.
9. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1, 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 447 с.
10. Пуанкаре А. О кривых, определяемых дифференциальными уравнениями. М.: ОГИЗ. Гостехиздат, 1947.
11. Schreinemakers F. // Z. Phys. Chem. 1900, 35. P. 459; 1901, 36. P. 413,710; 1901, 38. P. 227; 1902, 39. P. 480.
12. Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф. Курс термостатики. Т. 1, 2. М.: ОНТИ, 1936. 452 с.
13. Reinders W., de Minjer C.H. // Rec. trav. chim. 1940. 59. P. 207.
14. Haase R. // Z. Phys. Chem. 1950. B. 195. S. 362.
15. Гуриков Ю.В. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 9. С. 1980.
16. Семенченко В.К. // Там же. 1975. Т. 49. № 1. С. 247.
17. Сторонкин А.В., Мариничев А.П., Филиппов В.К. // Там же. 1983. Т. 57. № 4. С. 1050.
18. Мюнстер А. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971. 296 с.
19. Серафимов Л.А., Фролова А.К. // Теор. основы хим. технологии. 1999. Т. 33. № 4. С. 341.
20. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 7. С. 1753.
21. Жаров В.Т. // Там же. 1967. Т. 41. № 11. С. 1539.
22. Doherty M.F., Perkins J.D. // Chem. Eng. Sci. 1978. V. 33. P. 281.
23. Matsuyama H. J., Nishimura H. J. // Chem. Eng. Japan. 1977. V. 10. № 3. P. 181.
24. Красносельский М.А., Забрейко П.П. Геометрические методы нелинейного анализа. М.: Наука, 1975. 512 с.
25. Арнольд В.И. Обыкновенные дифференциальные уравнения. М.: Наука, 1971. 240 с.
26. Баутин Н.Н., Леонтович Е.А. Методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1978. 496 с.
27. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 11. С. 2972.
28. Hopf H. // Math. Ann. 1927. P. 726.
29. Зейферт Г., Трельфаль В. Топология. М.: ГОНТИ, 1936. 400 с.
30. Курант Р., Робинс Г. Что такое математика. М.: Просвещение, 1967. 559 с.
31. Жаров В.Т. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 11. С. 2785.
32. Жаров В.Т. // Вестн. ЛГУ. Физика, химия. 1969. № 10. В. 2. С. 155.
33. Жаров В.Т. Термодинамико-топологическое исследование открытых фазовых процессов и нелокальных закономерностей диаграмм фазового равновесия в гетерогенных системах различного типа: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1969. 22 с.
34. Серафимов Л.А. // Теор. основы хим. технологии. 2000. Т. 34. № 5. С. 508.
35. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 1. С. 248.
36. Серафимов Л.А. // Там же. 1968. Т. 42. № 1. С. 252.
37. Серафимов Л.А. // Там же. 1969. Т. 43. № 3. С. 621.
38. Серафимов Л.А. // Там же. 1969. Т. 43. № 5. С. 1343.
39. Серафимов Л.А. // Там же. 1970. Т. 44. № 4. С. 1021.
40. Серафимов Л.А. // Там же. 1971. Т. 45. № 5. С. 1140.
41. Серафимов Л.А. // Там же. 1971. Т. 45. № 12. С. 3022.
42. Серафимов Л.А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 1967. 22 с.
43. Серафимов Л.А., Бабич С.В. // Теор. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 2. С. 140.
44. Серафимов Л.А., Благов С.А., Солохин А.В. // Там же. 2000. Т. 34. № 2. С. 178.
45. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
46. Серафимов Л.А., Благов С.А. // Теор. основы хим. технологии. 2000. Т. 34 № 6. С. 1.
47. Серафимов Л.А., Сафонов В.В. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45 № 2. С. 279.

48. Серафимов Л.А., Сафонов В.В. // Там же. 2000. Т. 45 № 4. С. 672.
49. Серафимов Л.А., Сафонов В.В. // Там же. 2001. Т. 46 № 3. С. 506.
50. Серафимов Л.А., Сафонов В.В. // Там же. 2001. Т. 46 № 5. С. 823.
51. Серафимов Л.А., Сафонов В.В. // Там же. 2001. Т. 46 № 7. С. 1198.
52. Серафимов Л.А., Сафонов В.В. // Там же. 2001. Т. 46 № 8. С. 1368.
53. Серафимов Л.А., Сафонов В.В. // Там же. 2001. Т. 46 № 10. С. 1740.
54. Серафимов Л.А., Сафонов В.В. // Там же. 2001. Т. 46 № 11. С. 1911.
55. Серафимов Л.А., Федоров П.П., Сафонов В.В. // Там же. 2002. Т. 47. № 1. С. 111.
56. Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Уткин О.В. // Физико-химические основы ректификации. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1970. С. 5.
57. Serafimov L.A., Zharov V.T., Timofeev V.S. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1971. V. 69 (4). P. 383.
58. Serafimov L.A., Timofeev V.S., Balashov M.I. // Ibid. 1973. V. 75 (2). P. 193.
59. Serafimov L.A., Timofeev V.S., Balashov M.I. // Ibid. 1973. V. 75 (3). P. 235.
60. Serafimov L.A., Timofeev V.S., Balashov M.I. // Ibid. 1973. V. 75 (3). P. 255.
61. Fyodorov P.P. Growth of Crystals. Consultants Bureau. N. Y., L. 1996. V. 20. P. 103.
62. Серафимов Л.А. // Теор. основы хим. технологии. 2001. Т. 35 № 2. С. 151.
63. Сусарев М.П., Тойка А.М. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. С. 1338.
64. Тойка А.М. Вопросы классификации тройных систем жидкость–пар по характеру и величине отступления от идеальности составляющих бинарных. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1972. 21 с.
65. Киевский В.Я., Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 12. С. 3102.
66. Петлюк Ф.Б., Киевский В.Я., Серафимов Л.А. // Там же. 1975. Т. 49. № 12. С. 3105.
67. Петлюк Ф.Б., Киевский В.Я., Серафимов Л.А. // Там же. 1977. Т. 51. № 2. С. 315.
68. Петлюк Ф.Б., Киевский В.Я., Серафимов Л.А. // Там же. 1977. Т. 51. № 3. С. 507.
69. Петлюк Ф.Б., Киевский В.Я., Серафимов Л.А. // Там же. 1978. Т. 52. № 5. С. 1145.
70. Петлюк Ф.Б., Киевский В.Я., Серафимов Л.А. // Теор. основы хим. технологии. 1977. Т. 11. № 1. С. 3.
71. Аветьян В.С., Карп Л.Е., Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 10. С. 2471–2474.
72. Петлюк Ф.Б., Киевский В.Я., Серафимов Л.А. // Химическая термодинамика и термохимия. М.: Наука. 1979. С. 91.
73. Решетов С.А. Канд. дис. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова.
74. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л.: Химия, 1971. 402 с.
75. Комарова Л.Ф., Серафимов Л.А., Гарбер Ю.Н. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 6. С. 1391.
76. Кушнер Т.М., Шутова Г.В., Серафимов Л.А. // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и поверхностных явлений. СПб.: Изд-во. С.-Пб. ГУ, 1992. С. 64.
77. Серафимов Л.А., Кушнер Т.М., Челюскина Т.В. // Там же. СПб.: Изд-во С.-Пб. ГУ, 1996. С. 26.
78. Кушнер Т.М., Челюскина Т.В., Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 3. С. 426.
79. Челюскина Т.В., Кушнер Т.М. // Там же. 2001. Т. 75. № 7. С. 1324.
80. Gaw W.J., Swinton F.I. // Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. № 8. P. 2023.
81. Srivastava R., Smith B.D. // Chem. Eng. Data. 1985. V. 30. № 3. P. 308.
82. Шутова Г.В., Раева В.М., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 832.
83. Шутова Г.В., Раева В.М., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. // Журн. общ. химии. 1993. Т. 83. № 1. С. 171.
84. Нисельсон Л.А., Астахова Г.В. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 192. № 6. С. 1311.
85. Бабурина Л.В., Платонов В.М., Слинько М.Г. // Там же. 1983. Т. 269. № 1. С. 120.
86. Платонов В.М., Кац Г.А., Морозова Л.В. // Теор. основы хим. технологии. 1971. Т. 5. № 3. С. 368.
87. Бабурина Л.В., Платонов В.М., Слинько М.Г. // Там же. 1988. Т. 22. № 4. С. 525.
88. Жванецкий И.Б., Решетов С.А., Слученков В.Ю. и др. // Там же. 1993. Т. 27. № 2. С. 112.
89. Тимофеев В.С., Береговых В.В., Серафимов Л.А. // Физико-химические основы ректификации. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1970. С. 30.
90. Тимофеев В.С. Физико-химические основы технологии разделения гетероазеотропных многокомпонентных смесей: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1980. 38 с.
91. Жаров В.Т. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 8. С. 1367.
92. Береговых В.В. Физико-химические основы и теоретические принципы разработки технологии многостадийных химических производств. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1986. 35 с.
93. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. // Теор. основы хим. технологии. 1998. Т. 32. № 4. С. 388.
94. Фролкова А.К., Серафимов Л.А. // Там же. 1999. Т. 33. № 6. С. 622.
95. Фролкова А.К., Серафимов Л.А. // Там же. 2000. Т. 34. № 3. С. 320.
96. Фролкова А.К., Серафимов Л.А. // Там же. 2001. Т. 35. № 2. С. 151.
97. Фролкова А.К. Теоретические основы разделения многокомпонентных многофазных систем с использованием функциональных комплексов.

- Автореф. дис.... докт. техн. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2000. 48 с.
98. Жаров В.Т., Первухин О.К. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 8. С. 1965. С. 1970.
99. Серафимов Л.А., Балашиов М.И. // В кн. Массопередача с химической реакцией. Под ред. Дж. Астарита. Гл. 17. М.: Химия, 1971. С. 186.
100. Жаров В.Т. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 8. С. 1967.
101. Балашиов М.И., Серафимов Л.А. // Теор. основы хим. технологии. 1980. Т. 14. № 4. С. 515.
102. Балашиов М.И., Серафимов Л.А. // Там же. 1980. Т. 14. № 6. С. 803.
103. Балашиов М.И., Серафимов Л.А. // Хим. пром-сть. 1980. № 11. С. 40.
104. Barbosa D., Doherty M. *Proc. R. Soc. Land.* 1987. P. 443.
105. Балашиов М.И. Физико-химические основы и технологические принципы организации реакционно-ректификационных процессов. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1980. 37 с.
106. Glesler S., Danilov R., Pisarenko Yu., Serafimov L. Shasebe and Hashimoto. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. V. 32. P. 1706; 1998. V. 37. P. 4373.
107. Писаренко Ю.А. Разработка теоретических основ анализа стационарных режимов реакционно-массообменных процессов. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 1997. 45 с.
108. Писаренко Ю.А., Кардона К.А., Серафимов Л.А. Реакционно-ректификационные процессы. М.: Луч, 2001. 268 с.
109. Pisarenko Yu.A., Serafimov L.A., Cardona C.A., et al. *Reviews in chemical Engineering.* 2001. V. 17. № 4 P. 253.
110. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 11. С. 2727.
111. Кушнер Т.М., Тациевская Г.И., Серафимов Л.А. // Изв. В. У. Зов. Химия и хим. технология. 1974. Т. 17. № 12. С. 1803.
112. Кушнер Т.М., Тациевская Г.И. // Там же. 1975. Т. 18. № 4. С. 584.
113. Тациевская Г.И., Рязанова А.В., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. // Там же. 1976. Т. 19. № 6. С. 913.
114. Тациевская Г.И., Рязанова А.В., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. // Там же. 1976. Т. 19. № 8. С. 1232.
115. Тациевская Г.И., Витман Т.А., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 11. С. 2715.
116. Тациевская Г.И., Витман Т.А., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. // Там же. 1982. Т. 56. № 11. С. 2718.
117. Свентославский В. Азеотропия и полиазеотропия. М.: Химия, 1968. 243 с.
118. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 5. С. 1140.
119. Серафимов Л.А. // Там же. 1971. Т. 45. № 6. С. 1473.
120. Серафимов Л.А. // Там же. 1971. Т. 45. № 7. С. 1619.
121. Серафимов Л.А. // Там же. 1971. Т. 45. № 10. С. 2448.
122. Серафимов Л.А. // Сб. Трудов МИТХТ им. М.В. Ломоносова. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1970. С. 20.
123. Серафимов Л.А., Гольберг Ю.Е., Кива В.Н., Витман Т.А. // Сб. Тр. Ивановского энергетического института. Иваново-Владимир. 1972. С. 166.
124. Жванецкий И.Б., Решетов С.А., Слученков В.Ю. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 7. С. 1944.
125. Орлова Е.В., Жванецкий И.Б., Решетов С.А. // Теор. основы хим. технологии. 1987. Т. 31. № 3. С. 313.
126. Решетов С.А., Слученков В.Ю., Жванецкий И.Б. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 250.
127. Жванецкий И.Б., Решетов С.А., Слученков В.Ю. // Там же. 1989. Т. 63. № 6. С. 1653.
128. Решетов С.А., Жванецкий И.Б., Слученков В.Ю., Орлова Е.В. // Там же. 1990. Т. 64. № 5. С. 1384.
129. Орлова Е.В., Решетов С.А., Жванецкий И.Б. // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 6. С. 613.
130. Решетов С.А., Слученков В.Ю., Жванецкий И.Б. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 10. С. 2763.
131. Слученков В.Ю., Решетов С.А., Жванецкий И.Б. // Там же. 1990. Т. 64. № 5.
132. Решетов С.А., Слученков В.Ю., Рыжова В.С., Жванецкий И.Б. // Там же. 1990. Т. 64. № 9. С. 2498.
133. Жванецкий И.Б., Решетов С.А., Слученков В.Ю. и др. // Теор. основы хим. технологии. 1993. Т. 27. № 2. С. 112.
134. Жванецкий И.Б., Решетов С.А., Слученков В.Ю., Орлова Е.В. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2186.
135. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М.: Химия 1983. 304 с.
136. Тимошенко А.В., Серафимов Л.А. // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 30. № 5. С. 527.
137. Тимошенко А.В., Серафимов Л.А. // Там же. 1997. Т. 31. № 6. С. 618.
138. Тимошенко А.В., Тимофеев В.С., Паткина О.Д. // Хим. пром-сть. 1998. № 4. С. 41.
139. Тимошенко А.В., Серафимов Л.А. // Российский хим. журнал. 1998. Т. 42. № 6. С. 67.
140. Тимошенко А.В., Серафимов Л.А. // Теор. основы хим. технологии. 1999. Т. 33. № 2. С. 164.
141. Тимошенко А.В., Глушаченкова Е.А., Осипова Т.А. // Хим. пром-сть. 1999. № 2. С. 49.
142. Тимошенко А.В., Серафимов Л.А. // Теор. основы хим. технологии. 1999. Т. 33. № 1. С. 47.
143. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. // Там же. 1997. Т. 31. № 2. С. 193.
144. Фролкова А.К., Серафимов Л.А., Павленко Т.Г. // Там же. 1992. Т. 26. № 2. С. 281.
145. Фролкова А.К., Серафимов Л.А., Павленко Т.Г. // Там же. 1992. Т. 26. № 3. С. 425.
146. Фролкова А.К., Крупинова О.Н., Серафимов Л.А. // Хим. пром-сть. 1999. № 7. С. 33.

147. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Львов С.В. // Химия и технол. топлив и масел. 1964. № 7. С. 18.
148. Груздев Е.А., Серафимов Л.А., Аносова И.Г., Львов С.В. // Хим. пром-сть. 1964. № 8. С. 53.
149. Мозжухин А.С., Митропольская В.А., Шмурак М.Д., Серафимов Л.А. // Химия и технол. топлив и масел. 1966. № 4. С.5.
150. Кушнер Т.М., Тацьевская Г.И., Серафимов Л.А., Львов С.В. // Хим. пром-сть. 1969. № 1. С. 20.
151. Бабич С.В., Кушнер Т.М., Львов С.В., Серафимов Л.А. // Сб. Тр. Физико-химические основы ректификации. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1970. С. 300.
152. Рудаковская Т.С., Тимофеев В.С., Львов С.В., Серафимов Л.А. // Хим. пром-сть. 1971. № 5. С. 383.
153. Береговых В.В., Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. // Там же. 1973. № 3. С. 189.
154. Жариков Л.К., Тихонова Н.К., Трошина С.А., Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 8. С. 2148.
155. Серебряков Б.Г., Серафимов Л.А., Гусман Т.Я. и др. // Хим. пром-сть. 1978. № 9. С. 660.
156. Балашов М.И., Гришунин А.В., Рязанова А.В., Серафимов Л.А. // Сб. Трудов Физико-химические основы ректификации. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1970. С. 205.
157. Петлюк Ф.Б., Аветьян В.С. // Теор. основы хим. технологии. 1971. № 4. С. 499.
158. Bekiaris N., Meski G.A., Radu C.A., Morart M. // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. V. 32. № 9.
159. Пономарев В.Н., Саксонова О.И., Тимофеев В.С. // Теор. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 4. С. 383.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА

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

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

Поступила в редакцию 27.06.2001 г.

Выполнены равновесные компьютерные эксперименты в системе углерод–гелий при 300–6000 К и давлениях 9.81×10^{-2} –98.1 МПа (1–1000 атм). Показана возможность существования в конденсированном состоянии кластеритов C_2 – C_5 и фуллеритов C_{28} , C_{32} , C_{44} , C_{50} , C_{56} , C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} , C_{90} и C_{94} .

Кристаллохимические, электрофизические, химические и термодинамические характеристики углеродных соединений являются в настоящее время предметом интенсивных исследований (см., например, обзоры [1–6]). В данной работе приведены результаты компьютерных экспериментов по определению возможности образования и существования различных углеродных фаз (соединений): гипотетических кластеритов углерода, структурными составляющими которых являются кластеры C_2 – C_5 (гипотеза предложена в [7]), и фуллеритов C_{28} – C_{94} , структурными единицами которых являются фуллереновые группировки C_{28} , C_{32} , C_{44} , C_{50} , C_{56} , C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} , C_{90} и C_{94} .

Термохимические свойства и термодинамические функции взяты для конденсированных углерода (C_1) из [8], фуллеритов C_{60} и C_{70} – из [6], газообразных C_1 – C_5 – из [8], C_{60} и C_{70} – из [6], а остальных кластеритов, фуллеритов и газообразных соединений углерода оценены с применением расчетных методов в [7, 9]. Известные и рассчитанные данные введены в банки данных (БД) АСТРА.BAS [10] и АСТРА.OWN [11], что позволило с их участием, применив методологию термодинамического моделирования [12] и программный комплекс АСТРА.4 [10], выполнить равновесные компьютерные эксперименты в исходной системе 95 мас. % углерода + 5 мас. % гелия при 300–6000 К и общем давлении 9.81×10^{-2} ; 9.81×10^{-1} ; 9.81 и 98.1 МПа (1, 10, 100 и 1000 атм). Моделирование проведено для двух вариантов описания конденсированных фаз: I – каждое углеродное соединение и углерод (C_1) образует отдельную фазу; II – все кластериты, фуллериты и углерод могут образовать идеальный раствор продуктов взаимодействия (ИРПВ) [13]. Эта модель описывает идеальные конденсированные среды (т.е. без учета теплот смешения), образованные атомами и их ассоциатами, каждый из которых может существовать в упорядоченном (кристаллическом) или неупорядоченном (жидком) агрегатных состояниях, и учитывает возмож-

ность химических и фазовых превращений в конденсированной среде [14].

Вариант I. Основные результаты приведены на рис. 1 и в табл. 1. Из рис. 1 следует, что с ростом давления в системе температурная область конден-

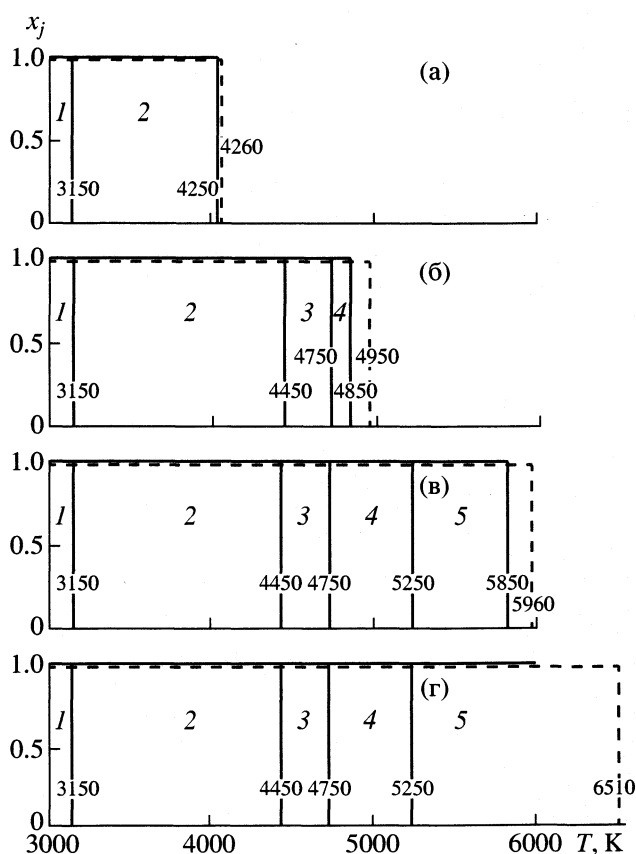


Рис. 1. Последовательность образования и области существования фаз в системе углерод–гелий в зависимости от температуры при 9.81×10^{-2} (а), 9.81×10^{-1} (б), 9.81 (в) и 98.1 МПа (г). Вариант I – сплошные линии, вариант II – пунктирными линиями обозначены области существования фаз растворов ИРПВ при различных давлениях; 1 – C_1 , 2 – C_{94} , 3 – C_{70} , 4 – C_{76} , 5 – C_{60} .

Таблица 1. Характеристики фазовых превращений в системе углерод–гелий, показанных на рис. 1 (вариант I)

Превращение	p , МПа	T , К	ΔH , кДж/моль C_j	ΔS , Дж/(К моль C_j)
$C_1 \rightarrow C_{94}$	9.81×10^{-2} –98.1	3150	6842	2172
$C_{94} \rightarrow C_{70}$	9.81×10^{-1} –98.1	4450	325	73
$C_{70} \rightarrow C_{76}$	9.81×10^{-1} –98.1	4750	375	79
$C_{76} \rightarrow C_{60}$	9.81–98.1	5250	667	127
$C_{94} \rightarrow \text{газ}$	9.81×10^{-2}	4250	24804	5836
$C_{76} \rightarrow \text{газ}$	9.81×10^{-1}	4850	17290	3565
$C_{60} \rightarrow \text{газ}$	9.81	5850	15415	2635

Примечание. Для превращений $C_j \rightarrow \text{газ}$ указаны величины на моль исходного вещества, для остальных – на моль продукта.

Таблица 2. Температуры и теплоты (кДж/моль) плавления $C_j \rightarrow C_{94}$, принятые по данным [7]

j	$T_{\text{пл}}$, К	$\Delta H_{\text{пл}}$	j	$T_{\text{пл}}$, К	$\Delta H_{\text{пл}}$	j	$T_{\text{пл}}$, К	$\Delta H_{\text{пл}}$	j	$T_{\text{пл}}$, К	$\Delta H_{\text{пл}}$
1	5000	100	5	3295	329	50	1815	1815	76	1630	2477.6
2	4180	167.4	28	2110	1181.6	56	1760	1971.2	84	1585	2662.8
3	3760	225.6	32	2040	1305.6	60	1730	2076	90	1560	2808
4	3490	279.2	44	1875	1650	70	1660	2324	94	1540	2895.2

сированного состояния расширяется от 300–4250 К (9.81×10^{-2} МПа) до 300–6000 К (98.1 МПа). При 98.1 МПа наблюдается следующая последовательность образования и существования отдель-

ных конденсированных фаз с ростом температуры: $C_1 \rightarrow C_{94} \rightarrow C_{70} \rightarrow C_{76} \rightarrow C_{60}$ (рис. 1г). При снижении давления от 98.1 до 9.81×10^{-1} МПа в этой последовательности “исключается” воз-

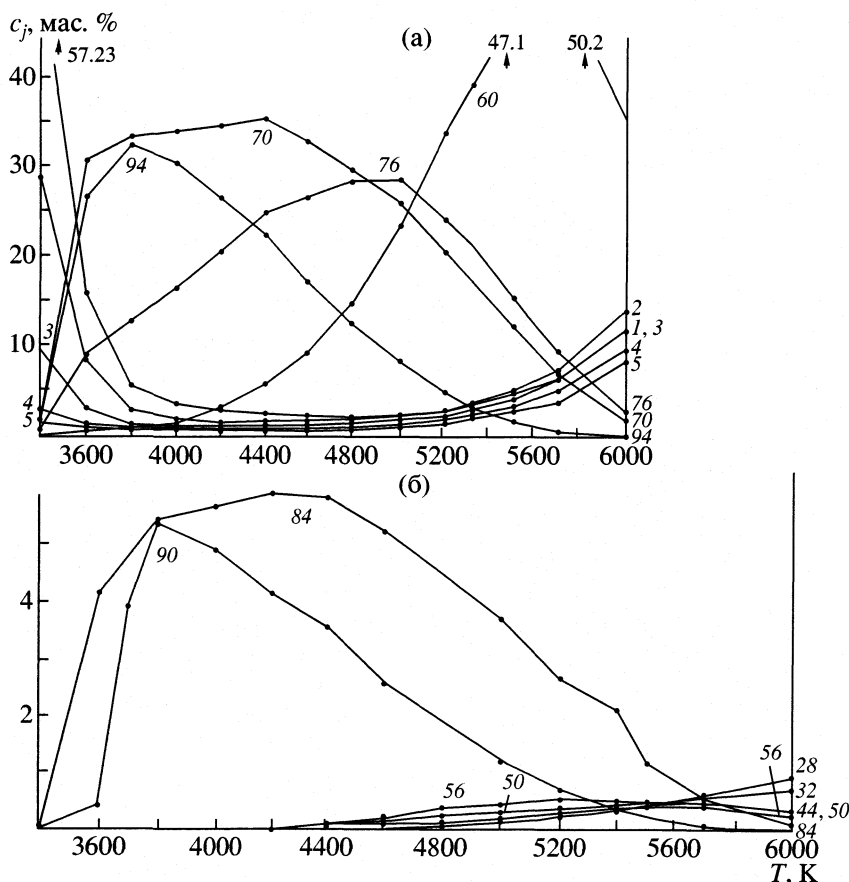


Рис. 2. Изменение содержания составляющих раствора ИРПВ в зависимости от температуры; вариант II; $p = 98.1$ МПа. Номер кривой соответствует числу атомов углерода; при $T < 4200$ К значения c_j для $j = 28, 32, 44, 50$ и 56 составляют ≤ 0.01 мас. %.

Таблица 3. Характеристики превращений раствор–газ в системе C + He при различных давлениях (вариант II)

p , МПа	T , К	ΔH , кДж/моль C_1	ΔS , Дж/(К моль C_1)
9.81×10^{-2}	~4260	~248	~58.2
9.81×10^{-1}	~4950	~271	~54.7
9.81	~5960	~278	~46.6
98.1	$6510 \pm 50^*$	$274 \pm 33.3^*$	$42.1 \pm 1.5^*$

* Оценено по зависимостям $T_{ж-г} = f(\lg p)$ и $\Delta H_{ж-г} = f(\lg p)$.

можность образования фазы C_{60} , а далее C_{76} и C_{70} . Таким образом, давление в системе углерод–гелий определяет протяженность температурной области существования конденсированных фаз. Вне зависимости от давления в системе фазовые превращения $C_1 \rightarrow C_{94}$, $C_{94} \rightarrow C_{70}$, $C_{70} \rightarrow C_{76}$ и $C_{76} \rightarrow C_{60}$ проходят при практически одинаковых температурах и параметрах (см. табл. 1). Характеристики этих, а также превращений $C_j \rightarrow$ газ оценены по методам, описанным в [10, 12], исходя из информации, получаемой в результате выполнения моделирования.

Изменения энтальпии при фазовых “перестройках” одного фуллерита в другой относительно

но невелики (325–667 кДж/моль) по сравнению с полученными при образовании фуллерита C_{94} (~6840 кДж/моль) и “разрушении” фуллеритов до газопаровой фазы (24800–15415 кДж/моль C_j).

Таким образом, в зависимости от давления (1–1000 атм) и температуры (300–6000 К), если все углеродные соединения образуют отдельные фазы, возможно последовательное образование только четырех фуллеритов (C_{94} , C_{70} , C_{76} и C_{60}). Термодинамическая возможность образования других фуллеритов, а также кластеритов C_2 – C_5 не подтверждается. С учетом принятых температур плавления указанных выше фуллеритов (см. табл. 2), по-видимому, нельзя быть уверенным, что каждый из них образует отдельную несмешивающуюся фазу.

Вариант II. Основные результаты моделирования приведены в табл. 3–5, на рис. 1–3. Как и в варианте I, с ростом давления в системе от 9.81×10^{-2} до 98.1 МПа температурная область существования конденсированного состояния увеличивается в сторону высоких температур: от 300–4260 К (9.81×10^{-2} МПа) до 300–~6500 К (98.1 МПа) (см. рис. 1). Характеристики превращений конденсированная фаза–газ для различных давлений приведены в табл. 3.

Таблица 4. Состав (x_j , мол. доли) раствора ИРПВ углеродных соединений C_j при 98.1 МПа и 300–3000 К по данным моделирования

T , К	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
300	~1.0	2.2×10^{-7}	5.06×10^{-14}	–	–
400	~1.0	1.04×10^{-5}	1.1×10^{-10}	1.17×10^{-15}	–
500	~1.0	1.06×10^{-4}	1.13×10^{-8}	1.2×10^{-12}	9.65×10^{-17}
600	0.99945	5×10^{-4}	2.5×10^{-7}	1.2×10^{-10}	6.2×10^{-14}
700	0.9985	1.52×10^{-3}	2.3×10^{-6}	3.4×10^{-9}	5.2×10^{-12}
800	0.9965	3.5×10^{-3}	1.2×10^{-5}	4.1×10^{-8}	1.4×10^{-10}
900	0.9930	6.7×10^{-3}	4.35×10^{-5}	2.8×10^{-7}	1.85×10^{-9}
1000	0.9887	0.0111	1.2×10^{-4}	1.3×10^{-6}	1.4×10^{-8}
1100	0.9830	0.0169	2.8×10^{-4}	4.44×10^{-6}	7.4×10^{-8}
1200	0.9763	0.0237	5.5×10^{-4}	1.23×10^{-5}	2.9×10^{-7}
1400	0.9586	0.0398	1.53×10^{-3}	6×10^{-5}	2.4×10^{-6}
1600	0.9386	0.0580	3.37×10^{-3}	1.62×10^{-4}	1.12×10^{-5}
1800	0.9170	0.0764	5.96×10^{-3}	4.5×10^{-4}	3.6×10^{-5}
2000	0.8950	0.0946	9.3×10^{-3}	8.9×10^{-4}	8.9×10^{-5}
2200	0.8740	0.1120	0.0133	1.524×10^{-4}	1.9×10^{-4}
2400	0.8520	0.1280	0.0178	2.37×10^{-3}	3.3×10^{-4}
2600	0.8310	0.1430	0.0224	–	5.5×10^{-4}
2800	0.8110	0.1560	0.0273	–	–
3000	0.7920	0.1685	0.0323	–	–

Примечание. При 2800 К содержание C_{28} в растворе $< 1 \times 10^{-13}$ мол. доли; при 3000 К, содержание C_{28} и C_{32} соответственно $< 1 \times 10^{-11}$ и $< 1 \times 10^{-13}$ мол. доли.

Таблица 5. Состав (x_j , мол. доли) раствора ИРПВ углеродных соединений C_j при 98.1 МПа и 3200–6000 К по данным моделирования

j	3200 К	3400 К	3600 К	3800 К	4000 К	4200 К	4400 К	4600 К	
1	0.7738	0.756	0.712	0.639	0.60	0.525	0.48	0.445	
2	0.180	0.189	0.184	0.161	0.147	0.1287	0.143	0.159	
3	0.0373	0.042	0.042	0.0387	0.049	0.056	0.065	0.0756	
4	7.5×10^{-3}	9.2×10^{-3}	0.0126	0.017	0.0224	0.027	0.0333	0.0395	
5	1.62×10^{-3}	3.1×10^{-3}	6.2×10^{-3}	8.9×10^{-3}	0.0123	0.0154	0.0193	0.024	
28	$<10^{-9}$	9.2×10^{-7}	1.65×10^{-5}	4.7×10^{-5}	1×10^{-4}	1.82×10^{-4}	3×10^{-4}	4.7×10^{-4}	
32	$<10^{-10}$	5.5×10^{-7}	1.35×10^{-5}	4.2×10^{-5}	9.2×10^{-5}	1.67×10^{-4}	2.8×10^{-4}	4.4×10^{-4}	
44	$<10^{-10}$	2.7×10^{-7}	1.53×10^{-5}	5.3×10^{-5}	1.2×10^{-4}	2.05×10^{-4}	3.25×10^{-4}	4.8×10^{-4}	
50	$<10^{-10}$	2.8×10^{-7}	2.6×10^{-5}	9×10^{-5}	2×10^{-4}	3.4×10^{-4}	7.9×10^{-4}	7.3×10^{-4}	
56	$<10^{-11}$	3.5×10^{-7}	4.7×10^{-5}	1.66×10^{-4}	3.6×10^{-4}	5.8×10^{-4}	8.3×10^{-4}	1.1×10^{-3}	
60	$<10^{-10}$	1.15×10^{-6}	2.9×10^{-4}	1.51×10^{-3}	4.5×10^{-4}	9.98×10^{-3}	0.0188	0.032	
70	$<10^{-9}$	7.7×10^{-5}	0.0195	0.0564	0.0862	0.101	0.102	0.096	
76	$<10^{-10}$	1×10^{-5}	5.2×10^{-3}	0.020	0.0386	0.055	0.066	0.072	
84	$<10^{-11}$	3×10^{-6}	2.2×10^{-3}	7.7×10^{-3}	0.012	0.0144	0.014	0.0128	
90	$<10^{-11}$	2.5×10^{-6}	2.3×10^{-4}	7.1×10^{-3}	9.6×10^{-3}	9.45×10^{-3}	7.8×10^{-3}	5.9×10^{-3}	
94	$<10^{-11}$	9.7×10^{-6}	0.0126	0.041	0.057	0.0575	0.048	0.037	
j	4800 К	4900 К	5000 К	5200 К	5300 К	5500 К	5700 К	5900 К	6000 К
1	0.414	0.404	0.388	0.4	0.404	0.414	0.421	0.426	0.427
2	0.1744	0.184	0.19	0.206	0.213	0.226	0.24	0.25	0.254
3	0.0864	0.0926	0.0975	0.108	0.114	0.124	0.134	0.142	0.145
4	0.0464	0.0508	0.054	0.062	0.066	0.073	0.08	0.085	0.088
5	0.029	0.0322	0.035	0.04	0.043	0.049	0.054	0.058	0.06
28	7.2×10^{-4}	8.42×10^{-4}	9.9×10^{-4}	1.2×10^{-3}	1.33×10^{-3}	1.47×10^{-3}	1.47×10^{-3}	1.3×10^{-3}	1.16×10^{-3}
32	6.4×10^{-4}	7.7×10^{-4}	8.9×10^{-4}	1.07×10^{-3}	1.15×10^{-3}	1.2×10^{-3}	1.16×10^{-3}	9.64×10^{-4}	8.3×10^{-4}
44	6.7×10^{-4}	7.6×10^{-4}	8.45×10^{-4}	8.95×10^{-4}	8.9×10^{-4}	8.1×10^{-4}	6.37×10^{-4}	4.2×10^{-4}	3.1×10^{-4}
50	9.6×10^{-4}	1.08×10^{-3}	1.16×10^{-3}	1.16×10^{-3}	1.1×10^{-3}	9.2×10^{-4}	6.5×10^{-4}	3.8×10^{-4}	2.6×10^{-4}
56	1.36×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.52×10^{-3}	1.38×10^{-3}	1.26×10^{-3}	9.36×10^{-4}	5.9×10^{-4}	2.95×10^{-4}	1.9×10^{-4}
60	0.0504	0.0614	0.0714	0.080	0.080	0.071	0.053	0.0305	0.021
70	0.083	0.076	0.0667	0.0415	0.031	0.016	6.3×10^{-3}	2×10^{-3}	9.8×10^{-4}
76	0.072	0.0698	0.065	0.0447	0.035	0.0184	7.8×10^{-3}	2.5×10^{-3}	1.25×10^{-3}
84	0.0106	9.4×10^{-3}	8×10^{-3}	4.5×10^{-3}	3.1×10^{-3}	1.3×10^{-3}	4.5×10^{-4}	1.1×10^{-4}	4.8×10^{-5}
90	4.05×10^{-3}	3.3×10^{-3}	2.5×10^{-3}	1.2×10^{-3}	7.4×10^{-4}	2.6×10^{-4}	6.9×10^{-5}	1.35×10^{-5}	5.1×10^{-6}
94	0.026	0.0209	0.016	7.34×10^{-3}	4.7×10^{-3}	1.6×10^{-3}	4.2×10^{-4}	7.8×10^{-5}	2.9×10^{-5}

Таблица 6. Значения $c_j^{\max}$ (мас. %) для фуллеритов C_j

j	T, K	$c_j^{\max}$	j	T, K	$c_j^{\max}$	j	T, K	$c_j^{\max}$
94	3800	32.4	70	4400	35.4	44	5700	0.44
90	3800	5.4	76	4800–5000	27.6	50	5700	0.50
84	4200	5.9	56	5200	0.55	60	5700	50.2

Сравнительный анализ показал, что составы конденсированных растворов в областях их существования практически не зависят от давления и являются функцией только температуры. Поэто-

му в табл. 4, 5 и на рис. 2 приведены составы раствора при 98.1 МПа. При 300–~3000 К составляющими фазы являются C_1 и группировки C_n , где $n = 2-5$ (см. табл. 4). С ростом температуры в указан-

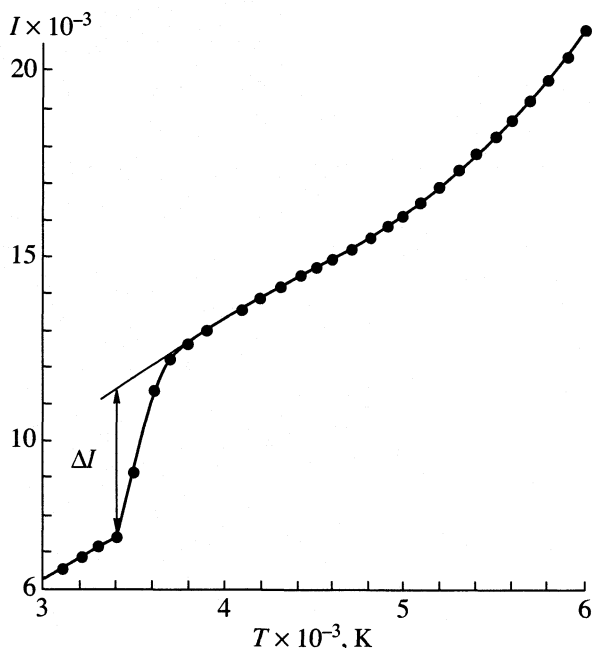


Рис. 3. Зависимость полной энтальпии системы (I , кДж/кг рабочего тела) от температуры; вариант II, $p = 98.1$ МПа; ΔI – изменение полной энтальпии системы при 3400–3800 К.

ной температурной области мольная доля x_1 углерода C_1 снижается от 1 (300 К) до 0.792 (3000 К); содержание кластеритов монотонно возрастает в последовательности $C_2 > C_3 > C_4 > C_5$. Следы фуллеритов C_{28} и C_{32} ($x_j \leq 10^{-13}$ – 10^{-11}) наблюдаются при 2800–3000 К. При более высоких температурах, кроме кластеритов в системе образуются фуллериты C_{28} – C_{94} (см. табл. 5). Из температурных зависимостей содержания C_1 – C_5 (рис. 2а) следует резкое их уменьшение в области 4000–4800 К и образование из них различных фуллеритов. При $T > 4800$ К происходит частичное “разрушение” фуллеритов с образованием вновь “простых” кластеритов и C_1 .

Для всех фуллеритов, кроме C_{28} и C_{32} , на кривых наблюдаются максимумы (рис. 2а и б), табл. 6. Наиболее представительны в конденсированной фазе C_{94} , C_{70} , C_{76} , C_{60} , C_{84} и C_{90} ; составляющие раствора C_{28} , C_{32} , C_{44} , C_{50} и C_{56} имеют низкое содержание. Согласно данным табл. 2, до 3300–3400 К все кластериты и углерод являются твердыми фазами, и для интервала 300–3400 К можно предполагать существование твердого раствора, основа которого – структура графита. При ≥ 3400 К вероятно образование жидкого молекулярного раствора, составляющие которого C_1 , кластериты C_2 – C_5 и фуллерены C_{28} – C_{94} .

На зависимости полной энтальпии системы (I) от температуры (рис. 3) выявлено резкое увеличение энтальпии (ΔI) при $T > 3400$ К. Этот “скачок”

энтальпии можно интерпретировать как суммарную (общую) затрату энергии, необходимую для образования молекулярного раствора и включающую энергии формирования и плавления фуллеритов, а также перехода твердого раствора, содержащего C_1 – C_5 , в жидкое состояние.

Таким образом, в результате равновесных компьютерных экспериментов в системе углерод–гелий при $T = 300$ – 6000 К и $p = 9.81 \times 10^{-2}$ – 98.1 МПа с использованием термодинамических функций газообразных C_1 – C_5 , C_{28} , C_{32} , C_{44} , C_{50} , C_{56} , C_{60} , C_{70} , C_{84} , C_{90} и C_{94} ; конденсированных углерода, гипотетических кластеритов C_2 – C_5 , фуллеритов C_{28} , C_{32} , C_{44} , C_{50} , C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} , C_{90} и C_{94} показана возможность образования и существования всех перечисленных конденсированных углеродных соединений.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 99-03-32707 и 01-03-32621).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Успехи физ. наук. 1991. Т. 161. № 7. С. 173.
2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Там же. 1993. Т. 163. № 2. С. 33.
3. Соколов В.Н., Станкевич И.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 5. С. 455.
4. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Успехи физ. наук. 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. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 3. С. 424.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1979. Т. II. Книга 2. С. 239–247.
9. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 217.
10. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
11. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маришук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1997. 232 с.
12. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Учебное пособие. Челябинск: Изд. Южно-Уральского ун-та, 1999. 257 с.
13. Моисеев Г.К., Ильиных Н.И., Ватолин Н.А., Зайцева С.Н. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 9. С. 1596.
14. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Моисеев Г.К. и др. Висмутсодержащие материалы: структура и физико-химические свойства. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2000. 526 с.

МОДЕЛЬНЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ
С РАССЛОЕНИЕМ ЖИДКОСТИ

© 2002 г. К. А. Халдоянц

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск

E-mail: khald@che.nsk.su

Поступила в редакцию 05.07.2001 г.

Рассмотрены модельные T - x_1 - x_2 -диаграммы состояния тройных расслаивающихся систем при отсутствии расслоения жидкости в исходных двойных системах. Приведены варианты строения T - x_1 - x_2 -диаграмм при распространении расслоения в различные гетерофазные области с возникновением в тройной системе критических состояний, монотектических и соответствующих четырехфазных равновесий. Представлены характеристичные изо- и политермические сечения.

В зависимости от термодинамических свойств в тройной системе могут возникнуть жидкофазные равновесия и при отсутствии расслоения в составляющих двойных системах, что определяется избыточной величиной внутренней энергии либо энергии Гиббса:

$$G^E = H^E - TS^E.$$

Отметим, что возникновение на выпукло-выпуклой поверхности, описывающей зависимость термодинамической функции от состава реального раствора при фиксированных p и T , минимумов и максимумов, характеризующих расслоение в системе, может быть обусловлено как положительным так и отрицательным вкладом величины избыточной функции с реализацией нескольких областей расслоения.

Если расслаивание наблюдается в области жидкого состояния системы, то в объемной T - x_1 - x_2 -диаграмме существует эллипсоид с верхней и нижней критическими точками расслоения; в изотермических сечениях такой T - x_1 - x_2 -диаграммы реализуется замкнутая область с верхней и нижней критическими точками расслоения. Распространение объема расслоения на области кристаллизации компонентов системы приводит к возникновению монотектических равновесий¹, что существенно осложняет картину фазовых равновесий в тройной системе.

Имеющиеся в литературе сведения по расслаивающимся системам, представленные в ряде монографий, обзорных и дискуссионных работ, связаны с вариантами строения диаграмм состояния тройных систем при наличии расслоения в состав-

ляющих двойных системах, при этом в случае трех монотектик в тройной системе может реализоваться равновесие трех жидких фаз – треугольник расслоения, которому предшествует критическая конода [1–6].

Системы с жидкофазными равновесиями отображают, как правило, в виде изотермических диаграмм, при этом нередко случаи обсуждения механизма образования различных геометрических образов в тройных системах [6–14], хотя изотерма-изобара как тип частной диаграммы состояния характеризуется межвариантным состоянием экспериментальной либо модельной p - T - x_1 - x_2 -диаграммы [5]. Отдельные фрагменты экспериментальных фазовых диаграмм тройных систем, в которых расслаивающиеся жидкости находятся в равновесии с твердыми фазами, изучены в [6, 15–19].

При отсутствии расслоения в составляющих двойных системах с промежуточными твердыми фазами анализ тройных расслаивающихся систем существенно упрощается, если триангуляционные сечения T - x_1 - x_2 -проекций проходят через поле расслоения [19].

Простейшей диаграммой состояния с расслоением тройных составов жидкостей в области кристаллизации компонентов является система с одной монотектикой (рис. 1), точка k_0 на критической кривой расслоения является максимальной по температуре. Трехфазное монотектическое равновесие твердой фазы² А и двух жидкостей существует в интервале температур от $T_{m(n)}$ до $T_{k_1(k_2)}$, о чем свидетельствуют приведенные на рис. 1 изотермическое сечение в указанном ме-

¹ При наличии промежуточных твердых фаз с синтектикой, возможны трансформации, обусловленные взаимными переходами синтектического и монотектического равновесий.

² В целях упрощения рассматриваются модели T - x_1 - x_2 -проекций с твердыми фазами постоянного состава.

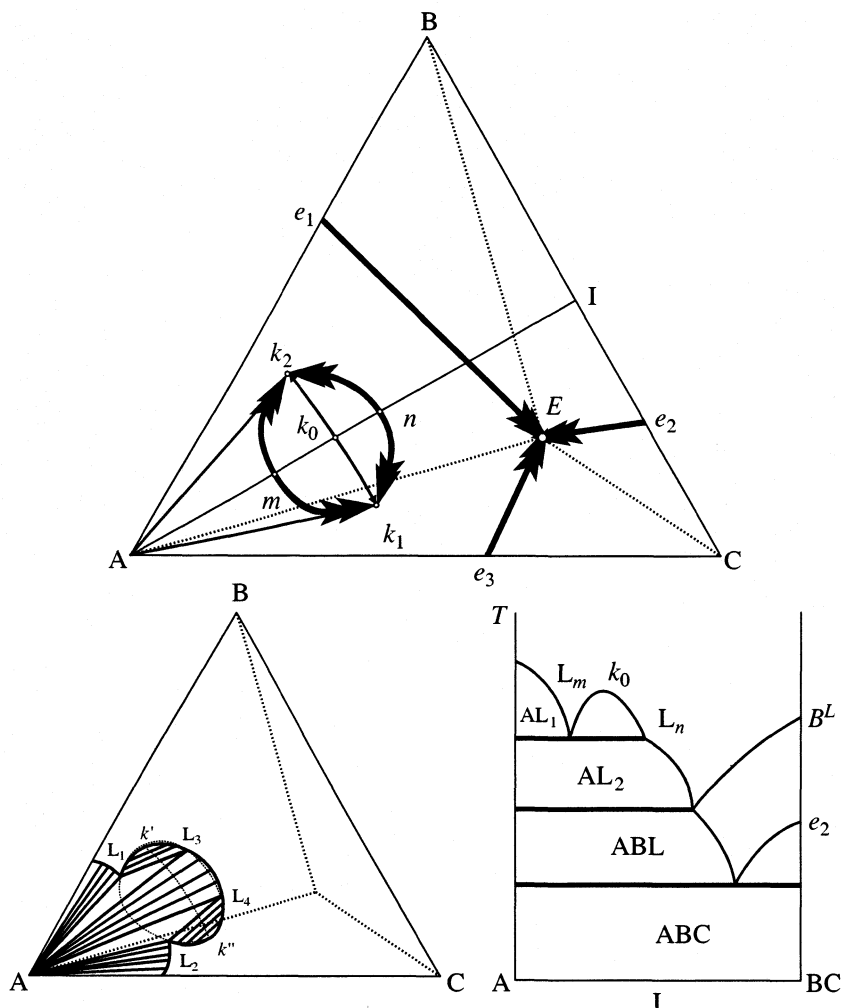


Рис. 1. T - x_1 - x_2 -проекция с расслоением жидкости в поле кристаллизации компонента А. Политермический разрез I и изотермическое сечение ($T_{m(n)} > T > T_{k_1}$) при следующем соотношении температурных инвариантов: $T\{A > B > C > k_0 > m(n) > k_1 > k_2 > e_1 > e_2 > e_3 > E\}$.

жинвариантном интервале и характеристичный политермический разрез I.

Если область расслоения захватывает температурный и концентрационный интервал кристаллизации одной из двойных эвтектик, то выше температуры тройной эвтектики в системе реализуется невариантное равновесие с участием двух твердых и жидких фаз:

$$L_m = A + B + L_n,$$

которому предшествуют трехфазные монотектические равновесия:

$$L_{k_2m} = A + L_{k_2n} \text{ и } L_{k_1m} = B + L_{k_1n}.$$

Приведенные на рис. 2 изотермическое и политермическое сечения через область расслоения

дают достаточно полную информацию о строении объемной T - x_1 - x_2 -диаграммы.

Более усложненный вариант T - x_1 - x_2 -диаграммы реализуется, если расслоение жидкости наблюдается в области кристаллизации двух двойных эвтектик (рис. 3). Изотермическое сечение в интервале температурных инвариантов $T_{m_0} > T > T_{e_1}$ характеризуется тремя полями кристаллизации компонента А. Представленный на рис. 3 политермический разрез I является наиболее информативным, поскольку включает и сведения о характеристичном разрезе с монотектикой при $T_{m_0(n_0)}$.

Ниже приведена схема фазовых равновесий в системе, начиная с расслаивания; стрелки указывают на изменение фазового состояния системы при понижении температуры:

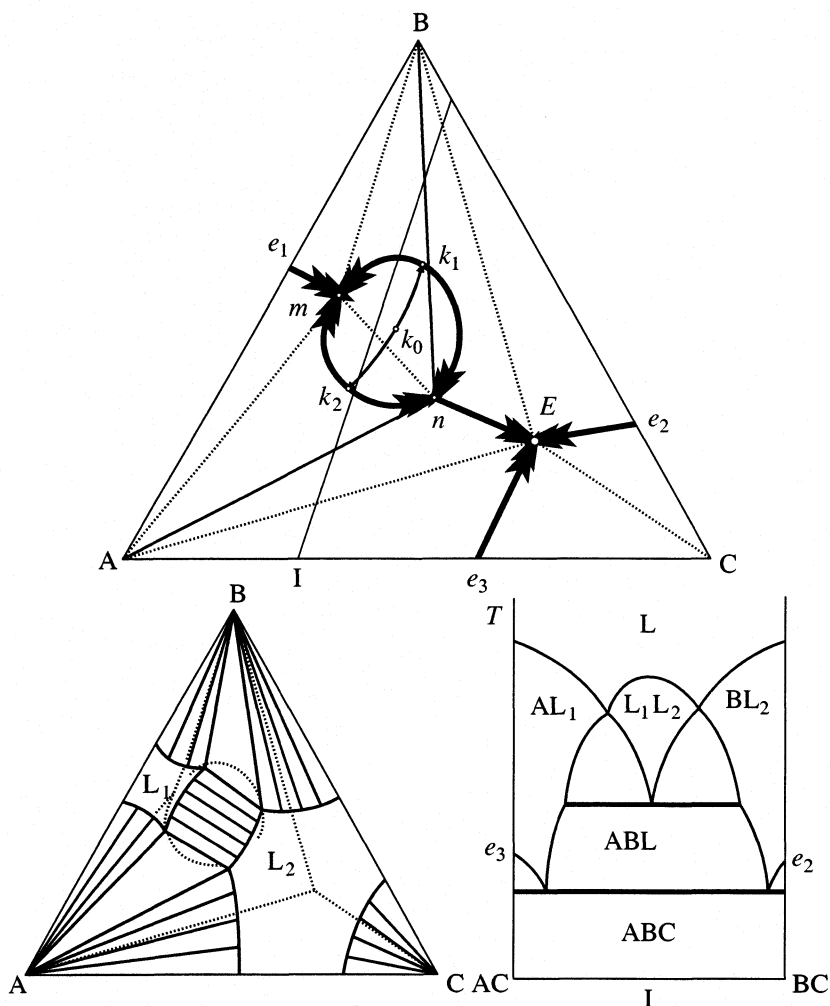


Рис. 2. T - x_1 - x_2 -проекция с расслоением жидкости в области кристаллизации двойной эвтектики e_1 . Политермический разрез I и изотермическое сечение ($T_{m(n)} > T > T_{e_2}$) при следующем соотношении температурных инвариантов: $T\{A > B > C > k_0 > k_1 > k_2 > e_1 > m(n) > e_2 > e_3 > E\}$.

$$\begin{aligned}
 & \left. \begin{aligned} L_{m_0 m_1} &= A + L_{n_0 n_1} \\ L_{e_1 m_1} &= A + B \\ L_{k_1 m_1} &= B + L_{k_1 n_1} \end{aligned} \right\} \rightarrow L_{m_1} = A + B + L_{n_1} \rightarrow \\
 & (L_{k_0 k_1} = L_{k_0 k_2}) \left. \begin{aligned} L_{m_0 m_2} &= A + L_{n_0 n_2} \\ L_{e_3 m_2} &= A + C \\ L_{k_2 m_2} &= C + L_{k_2 n_2} \end{aligned} \right\} \rightarrow L_{m_2} = A + C + L_{n_2} \rightarrow \\
 & \left. \begin{aligned} L_{n_1 E} &= A + B \\ L_{n_2 E} &= A + C \\ L_{e_2 E} &= B + C \end{aligned} \right\} \rightarrow L_E = A + B + C \rightarrow ABC.
 \end{aligned}$$

Если расслаивание охватывает температурный и концентрационный интервал кристаллиза-

ции всех трех двойных эвтектик, реализуются три моновариантных монотектических и соответст-

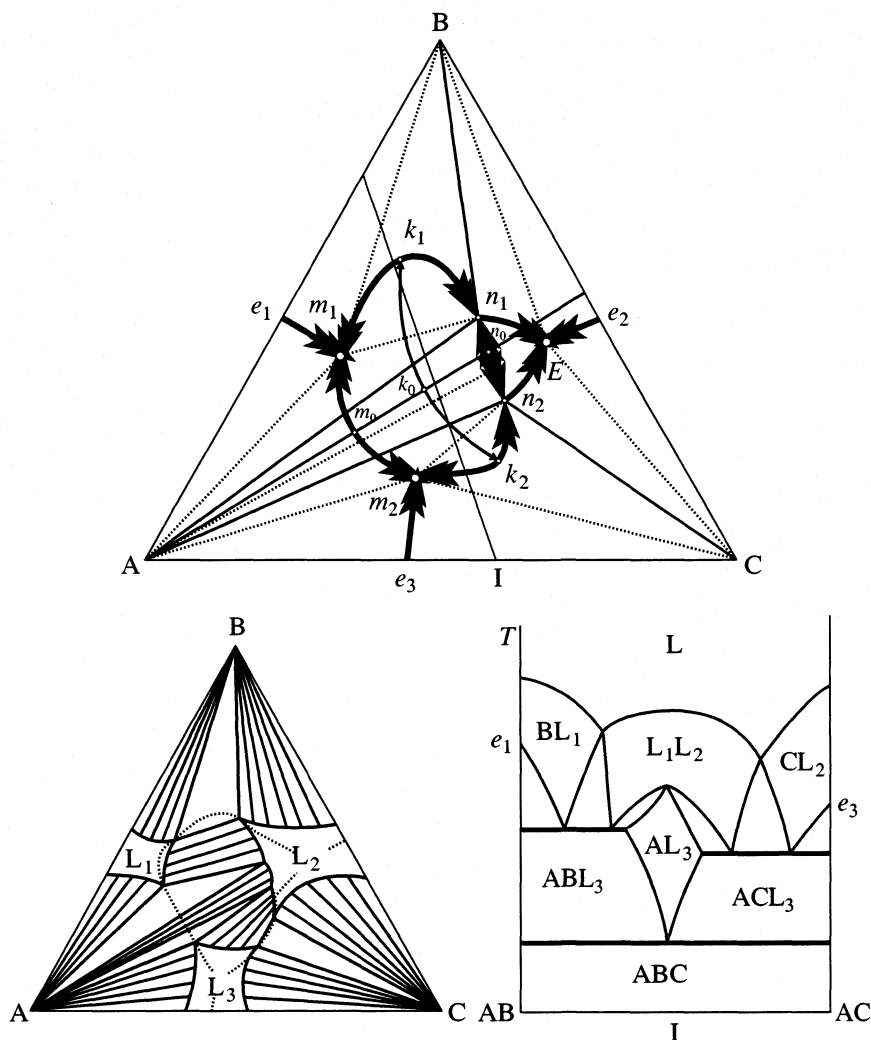
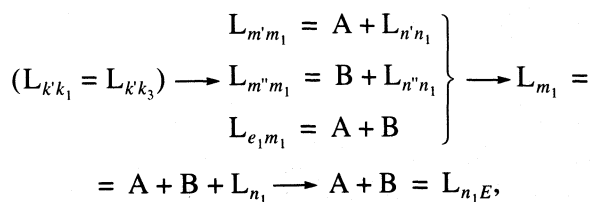


Рис. 3. T - x_1 - x_2 -проекция с расслоением жидкости в области кристаллизации двух двойных эвтектик e_1 и e_3 . Политермический разрез I и изотермическое сечение $T_{m_0(n_0)} > T > T_{e_1}$ при следующем соотношении температурных инвариантов: $T\{A > B > C > k_0 > k_1 > k_2 > m_0(n_0) > e_1 > e_3 > m_1(n_1) > m_2(n_2) > e_2 > E\}$.

вующие неинвариантные четырехфазные равновесия с участием двух твердых и жидких фаз. Специфическое строение такой T - x_1 - x_2 -диаграммы представлено на рис. 4а. Замкнутая область расслоения характеризуется тремя критическими кривыми, имеющими три максимальные (k_0, k', k'') и три минимальные критические точки (k_1, k_2, k_3), в которых соприкасаются двухфазные области расслоения. Изотерма I (рис. 4б) при указанном соотношении температурных инвариантов иллюстрирует тип частной диаграммы состояния при температурах выше максимальной критической точки соприкосновения двухфазных областей расслоения. Как и в предыдущем случае, разрыв линий двойных кристаллизаций приводит к формированию в T - x_1 - x_2 -проекции по два поля кристаллизации исходных компонентов и, как следст-

вие этого, в межинвариантном интервале $T_{e_1} > T_2 > T_{m_1(n_1)}$ наблюдаются по три поля кристаллизации компонентов А, В и С. На рис. 4в приведены характеристичный политермический разрез I с монотектикой при температуре $T_{m_1(n_1)}$ и разрез II, проходящий через плоскости трех неинвариантных треугольников с соответствующими парами твердых и жидких фаз. Ниже приведен фрагмент схемы фазовых равновесий в системе:



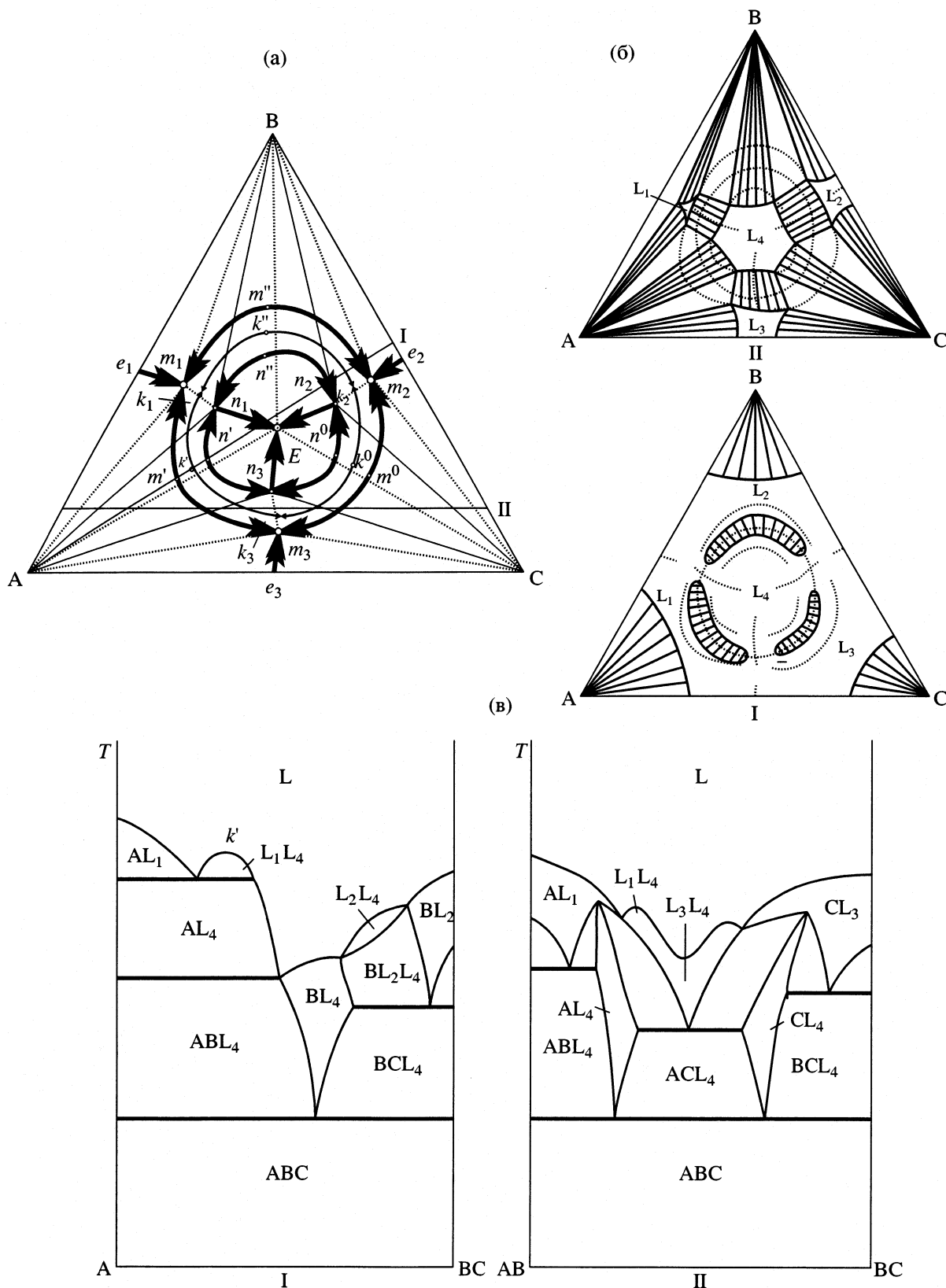


Рис. 4. T - x_1 - x_2 -проекция с расслоением жидкости в области кристаллизации трех двойных эвтектик (а). Соотношение температурных инвариантов в системе: $T\{A > B > C > k' > k'' > k_0 > k_1 > k_2 > k_3 > m'(n') > m''(n'') > m_0(n_0) > e_1 > m_1(n_1) > e_2 > m_2(n_2) > e_3 > m_3(n_3) > E\}$. Изотермические сечения (б) и политермические разрезы I и II (в) T - x_1 - x_2 -диаграммы (а): I – $T_{k_0} > T_1 > T_{k_1}$; II – $T_{e_1} > T_2 > T_{m_1(n_1)}$.

$$\begin{aligned}
 & \left. \begin{aligned} L_{m'm_2} &= B + L_{n'n_2} \\ (L_{k'k_1} &= L_{k''k_2}) \longrightarrow L_{m^0m_2} = C + L_{n^0n_2} \\ L_{e_2m_2} &= B + C \end{aligned} \right\} \longrightarrow L_{m_2} = \\
 & = B + C + L_{n_2} \longrightarrow B + C = L_{n_2E}, \\
 & \left. \begin{aligned} L_{m'm_3} &= A + L_{n'n_3} \\ (L_{k^0k_2} &= L_{k^0k_3}) \longrightarrow L_{m^0m_3} = C + L_{n^0n_3} \\ L_{e_3m_3} &= A + C \end{aligned} \right\} \longrightarrow L_{m_3} = \\
 & = A + C + L_{n_3} \longrightarrow A + C = L_{n_3E}.
 \end{aligned}$$

Вырожденные состояния, при которых точки n_1, n_2, n_3 находятся вблизи тройной эвтектики, а точки m_1, m_2, m_3 смещены к соответствующим двойным эвтектикам приводят к картине сплошного поля расслоения, что нередко наблюдается в экспериментальных T - x_1 - x_2 -диаграммах.

Рассмотренные основные типы T - x_1 - x_2 -диаграмм с расслоением тройных жидких составов могут быть осложнены существованием расслаивающихся двойных систем, при этом возможна реализация трех и четырех жидкофазных равновесий. Отметим, что отсутствие теоретических моделей термодинамически возможных типов диаграмм состояния является сдерживающим фактором при отображении исследователями экспериментальных и расчетных результатов. Так, например, существование в T - x -диаграммах двойных систем неинвариантных равновесий трех жидких фаз [20, 21] может привести и к особенностям в строении тройных T - x_1 - x_2 -диаграмм с реализацией новых типов частной диаграмм состояния с двумя треугольниками расслоения и неинвариантным равновесием четырех жидкостей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vogel R. Die Heterogenen Gleichgewichte. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft, 1959. 728 s.
2. Френсис А. Равновесие жидкость-жидкость. М.: Химия, 1969. 238 с.
3. Беляев И.Н. // Успехи химии. 1960. Т. 29. № 7. С. 899.
4. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, Ч. 1-2. 1989. 664 с.
5. Халдояниди К.А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем. Ч. 2. 1991. 130 с. Препринт СО РАН. Новосибирск: Ин-т неорган. химии, № 91-12.
6. Сазонов В.П. Термодинамика и топология равновесий двух, трех и четырех фаз в тройных и четверных системах. Дис. ... докт. Самара, 1997. 306 с.
7. Мельникова И.К., Журавлев Е.Ф. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 3. С. 664.
8. Журавлева И.К., Журавлев Е.Ф., Ломакина Н.Г. // Там же. 1977. Т. 51. № 7. С. 1700.
9. Маркузин Н.П., Никанорова Л.А. // Журн. общей химии. 1962. Т. 32. № 11. С. 3469.
10. Маркузин Н.П. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 12. С. 3145.
11. Kikic I., Alessi P. // Ann. Chim. 1974. V. 6. P. 363.
12. Lu B.C.-Y., Yu P., Poon D.P.L. // Nature. 1969. V. 222. P. 768.
13. Vreeland J., Dunlap R. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 329.
14. Крупаткин И.Л., Белова Н.Н. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 5. С. 1228.
15. Николаев А.В., Яковлев И.И. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск: Наука, 1975. 190 с.
16. Campbell A.N. // J. Amer. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 6. P. 981.
17. Мерцлин Р.В. // Изв. Сектора физико-химического анализа АН СССР. 1949. Т. 18. С. 33.
18. Усть-Качкинцев В.Ф. // Журн. общей химии. 1937. Т. 7. № 15. С. 2063.
19. Терехова И.С., Халдояниди К.А., Яковлев И.И. // Изв. СОАН СССР. Сер. хим. наук. 1981. № 14. В. 6. С. 75.
20. Глазов В.М. // Докл. АН. 1994. Т. 344. № 4. С. 451.
21. Халдояниди К.А. // Там же. 1996. Т. 346. № 2. С. 204.

КРИВАЯ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ С ТРЕМЯ КРИТИЧЕСКИМИ
ТОЧКАМИ РАССЛАИВАНИЯ ДЛЯ СМЕСИ
ВТОРИЧНЫЙ БУТАНОЛ-ВОДА

© 2002 г. С. В. Казаков, Н. И. Чернова

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

Поступила в редакцию 11.07.2001 г.

Семейство кривых сосуществования жидкость–жидкость для смеси 2-бутанол/вода описано с помощью модели регулярного смешения в зависимости от давления. Отмечено, что при постоянном давлении каждая кривая сосуществования имеет топологию, характерную для систем с тремя критическими точками расслаивания. Положение области несмешиваемости с верхней (третьей) критической точкой при низких температурах предсказано для этой смеси на основе литературных экспериментальных данных. Обсуждена зависимость критических параметров (критических температур и критических концентраций) и обобщенного параметра энергии взаимодействия от давления. Полученные значения параметров гиперкритической точки ($p_{НСР}$ и $T_{НСР}$) совпадают с экспериментальными данными. Представлено аналитическое описание линии критических точек на плоскости “давление–температура”. Рассчитаны координаты критической двойной точки и критической тройной точки.

Двойные жидкие смеси с несколькими критическими точками расслаивания (КТР) обнаруживают так называемое явление многократной возвратной растворимости [1], когда система несколько раз может переходить из состояния полной растворимости к состоянию ограниченной смешиваемости при изменении внешнего параметра (например, при изменении температуры при постоянном давлении). Экспериментальные исследования расслаивающихся смесей с двумя КТР показали, что при постоянном давлении их кривые сосуществования (КС) могут быть замкнутыми [2–6] или образуют две независимые области несмешиваемости [7], разделенные областью полной растворимости (рис. 1а, б). В последнем случае кривые сосуществования с нижней КТР (НКТР) располагается выше по температуре, чем кривые с верхней КТР (ВКТР), т.е. значение $T_{с, НКТР} > T_{с, ВКТР}$.

Нами уже были описаны многочисленные экспериментальные данные по кривым сосуществования с двумя КТР с помощью расширенной теории масштабных преобразований [8, 9] и модели регулярного смешения [10]. Однако в двойных смесях могут наблюдаться и более сложные фазовые диаграммы расслаивания, например, с тремя КТР. Теоретически было предсказано [11] существование двух типов кривых сосуществования с тремя КТР (рис. 1в, г). Экспериментальные данные по КС с тремя КТР весьма ограничены, но и они подтверждают существование фазовых диаграмм, по крайней мере, такого типа, как показано на рис. 1в.

Необычная форма КС для раствора 2-бутанол/вода впервые были обнаружены Долголенко еще в 1908 году [12]. Он изучал КС водных растворов трех фракций перегонки 2-бутанола. Первая, наиболее загрязненная высшими спиртами, фракция А с плотностью $\rho_{20} = 0.80596$ г/см³ была отобрана при атмосферном давлении в интервале температур кипения ($t_{кип}$) от 98.0 до 98.6°C. Параметры второй фракции В следующие: $\rho_{20} = 0.80619$ г/см³, $t_{кип}$ – от 98.6 до 99.0°C. Третья, наиболее очищенная от третичного бутанола, фракция С характеризуется $\rho_{20} = 0.80663$ г/см³, $t_{кип}$ – от 99.0 до 99.5°C. Кривые сосуществования для водных растворов указанных трех фракций 2-бутанола при атмосферном давлении показаны на рис. 2. Из сравнения этих КС можно сделать следующие качественные выводы: 1) чем чище вторичный бутанол, тем больше область несмешиваемости; 2) для водных растворов первых двух фракций вторичного бутанола (А и В), обогащенных третичным бутанолом, наблюдается замкнутая КС с двумя КТР; 3) для водного раствора наиболее чистой фракции вторичного бутанола (С) область несмешиваемости становится незамкнутой, КС имеет только ВКТР; 4) сравнение формы КС для водного раствора фракции С вторичного бутанола с фазовыми диаграммами расслаивания, показанными на рис. 1в, указывает на то, что в общем случае смесь 2-бутанол/вода может быть интерпретирована как система с тремя КТР; 5) это означает, что точка разрыва замкнутой КС соответствует критической двойной точ-

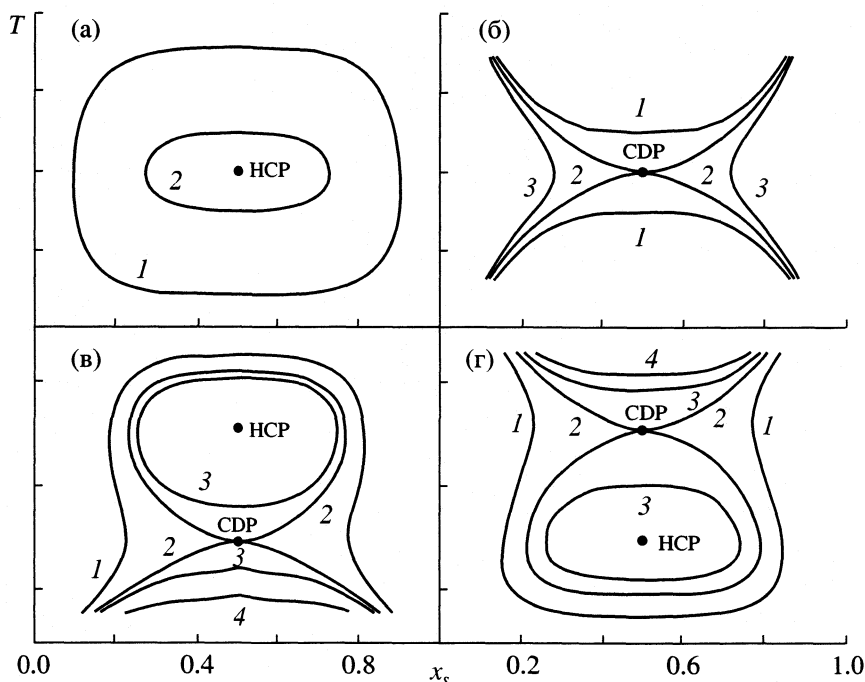


Рис. 1. Схематическое представление кривых сосуществования с двумя (а, б) и тремя (в, г) КТР при постоянном давлении: (а) – замкнутая (1, 2) КС вырождается в гиперкритическую точку (HCP) при повышении давления; (б) – две области несмешиваемости (1) сливаются в критической двойной точке (CDP, 2), образуя область несмешиваемости при любой температуре (3); (в) $T_{HCP} > T_{CDP}$, КС с одной ВКТР при высоких температурах (1) преобразуется в замкнутую КС и КС с одной ВКТР при низких температурах (2), переходя через CDP; по мере повышения давления замкнутая КС вырождается в HCP (3, 4), окончательно остается только КС с одной ВКТР при низких температурах (4); (г) $T_{HCP} < T_{CDP}$, КС с одной ВКТР при низких температурах (1) преобразуется в замкнутую КС и КС с одной ВКТР при высоких температурах (2), переходя через CDP; по мере повышения давления замкнутая КС вырождается в HCP (3, 4), окончательно остается только КС с одной ВКТР при высоких температурах (4).

ке (CDP, см. рис. 1в), а до момента разрыва можно предполагать наличие еще одной области несмешиваемости с ВКТР при температурах ниже T_{CDP} .

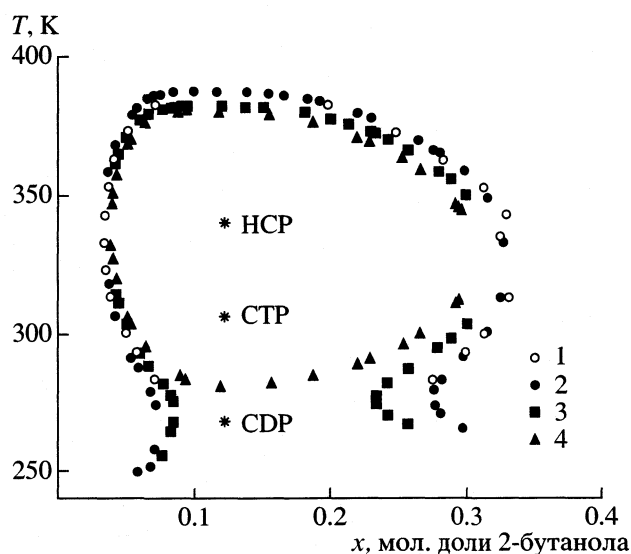


Рис. 2. Сравнение экспериментальных КС смеси 2-бутанол/вода при атмосферном давлении по данным [16] (1) и [12]: фракции С, В, А – 2, 3, 4 соответственно.

Из рис. 2 видно, что CDP находится вблизи $T_{CDP} \sim 270$ К, а КС с ВКТР может быть обнаружена, по крайней мере, в интервале от 270 до 250 К. В общем случае этот интервал должен быть ограничен снизу температурой заморозки раствора. Форма КС, аналогичная КС для водного раствора фракции С, была получена для смеси вторичный бутанол/вода в [13]. Дальнейшие исследования [14] этих же авторов форма КС в зависимости от давления позволили определить критические параметры CDP: $T_{CDP} = 274.15$ К и $p_{CDP} = 10.07$ МПа.

Выводы, следующие из данных Долголенко [12], подтверждаются также экспериментальными результатами, представленными в работе Соренсена [15], где изучена эволюция (изменения) областей несмешиваемости системы 2-бутанол/вода при атмосферном давлении и различных концентрациях третичного бутанола. Качественно картина изменения формы границ растворимости при изменении третьего компонента полностью соответствует поведению кривых сосуществования с тремя КТР (рис. 1в) и объясняет форму КС, полученную Долголенко для раствора чистой фракции С вторичного бутанола. Кроме того, Соренсен показал, что влияние давления на фазовую диаграмму 2-бутанол/вода аналогично добав-

лению третичного бутанола. При этом он сравнивал свои результаты с изменением замкнутых КС смеси 2-бутанол/вода в зависимости от давления [16]. Если сравнить результаты [16] при атмосферном давлении с данными для раствора 2-бутанол (фракция С)/вода [12], то оказывается, что они полностью совпадают.

Таким образом, обобщая все имеющиеся литературные данные по КС смеси 2-бутанол/вода, можно предположить, что при низких температурах ($T < T_{\text{CDP}}$) и давлениях > 100 атм должна существовать третья (верхняя) критическая точка расслаивания, экспериментальные данные о которой в литературе отсутствуют. При атмосферном давлении кривая сосуществования имеет одну ВКТР и довольно необычную форму, соответствующую кривой 1 на рис. 1в. По мере увеличения давления КС системы переходит через критическую двойную точку, в которой замкнутая кривая сосуществования своей НКТР касается ВКТР низкотемпературной области несмешиваемости. Дальнейшее увеличение давления приводит к появлению замкнутой КС, которая постепенно уменьшаясь в размерах вырождается в так называемую гиперкритическую точку (НСР), когда две КТР сливаются. При этом остается только низкотемпературная область несмешиваемости с ВКТР, критическая температура которой понижается по мере увеличения давления. Очевидно, что для данного давления низкотемпературная область несмешиваемости ограничена линией точек замерзания раствора. В последующем изложении двойная критическая точка (DCP) – общее название для НСР и CDP.

В настоящей работе мы попытались описать все многообразие фазовых диаграмм расслаивания в зависимости от давления, рассматривая водный раствор 2-бутанола как систему с тремя КТР. Разработанная нами процедура симметризации КС [17] и расширенная модель регулярного смешения [10] была применена для описания кривой сосуществования с тремя КТР.

В рамках расширенной модели регулярного смешения уравнение бинадали для системы с любым числом критических точек расслаивания имеет вид:

$$X_S = \exp\left(\frac{X_S - 1}{X_S + 1} \frac{W_G}{RT}\right), \quad (1)$$

где $W_G = W_H - TW_S$ – обобщенный параметр энергии взаимодействия, R – газовая постоянная, $X_S = x_s/(1 - x_s)$ – мольное отношение симметризованных компонентов, следующим образом связанное с концентрациями исходных компонентов [17]: $X_S = (X - X_0)/(X_c - X_0)$, $X = x/(1 - x)$, $X_c = x_c/(1 - x_c)$, $X_0 = x_0/(1 - x_0)$, x – мольная доля компонента А, x_0 – предельная мольная доля компонента А в изо-

пропном растворе, x_s – симметризованная мольная доля растворителя (компонент А).

Полагая, что $W_S = \sum_{i=1}^n W_{Si} T^{i-1}$, и используя понятие текущей критической температуры $T^* = f(T, \{T_{ci}\})$, которая является функцией критических температур T_{ci} и температуры расслаивания T , обобщенный параметр энергии взаимодействия W_G выражается в единообразной форме для любого числа критических точек и зависит от разности $T^* - T$:

$$W_G = 2RT^* + W_{S1}(T^* - T). \quad (2)$$

При этом зависимость коэффициента W_{S1} от приведенной температуры хорошо описывается степенной функцией [10]

$$W_{S1}/R = B\tau^{-\sigma}, \quad (3)$$

где $\tau_0 = (T^* - T)/T_0$ – обобщенная приведенная температура, T_0 – так называемая температура энтропийно-энтропийной компенсации [18], σ оказывается близким главному критическому показателю $\beta = 0.325$. Модификация классического уравнения бинадали (1) с помощью степенной зависимости (3) при $\beta = 0.325$ (это эквивалентно введению флуктуаций в традиционную термодинамическую модель) дает возможность точно описать поведение обобщенного параметра энергии взаимодействия W_G вдоль КС и форму КС вблизи КТР.

В случае кривой сосуществования с тремя КТР текущая критическая температура равна

$$T^* = [T_{c1}T_{c2}T_{c3} + T^2(T_{c1} + T_{c2} + T_{c3}) - T^3]/(T_{c1}T_{c2} + T_{c1}T_{c3} + T_{c2}T_{c3}), \quad (4)$$

а критические температуры T_{ci} определяются как действительные положительные корни полиномиального уравнения $[W_G(T, T_{ci}) = 2RT_{ci}]$:

$$[T_{ci} + W_{S2}/(3W_{S3})]^3 + 3u[T_{ci} + W_{S2}/(3W_{S3})] + 2q = 0, \quad (5)$$

где

$$u = (W_{S1} + 2R)/3W_{S3} - (W_{S2}/3W_{S3})^2,$$

$$q = (W_{S2}/3W_{S3})^3 - (W_{S2}/3W_{S3})(W_{S1} + 2R)/2W_{S3} - W_H/2W_{S3}.$$

Свойства коэффициентов этого уравнения задают свойства мультикритической кривой расслаивания. Число действительных решений этого уравнения зависит от знака детерминанта $D = u^3 + q^2$. Если $D > 0$, то имеется один действительный корень, который при $W_{S3} > 0$ совпадает с критической температурой НКТР, а при $W_{S3} < 0$ – с крити-

Критические параметры кривых сосуществования смеси вторичный бутанол/вода при различных давлениях (p , атм; T , К)

p	T_{c1}	T_{c2}	T_{c3}	x_c	B	T_0
1	388.0	—	—	0.124	19 ± 9	—
100	381.6	268.27	268.27	0.124	21 ± 7	—
200	378.4	288.1	251.8	0.124	21 ± 9	99.2
300	373.2	297.0	248.3	0.125	23 ± 9	99.3
400	368.8	303.0	246.2	0.125	24 ± 5	99.3
500	364.6	309.2	244.5	0.125	25 ± 5	99.3
600	360.6	315.3	242.6	0.125	25 ± 7	99.3
700	356.5	322.4	240.0	0.125	23 ± 5	99.3
800	349.6	330.5	238.9	0.126	18 ± 5	99.3

ческой температурой ВКТр. Если $D < 0$, то (5) имеет три действительных корня такие, что при $W_{S3} > 0$ замкнутая область расслаивания находится выше незамкнутой КС с ВКТР, или НСР располагаются выше СДР, а при $W_{S3} < 0$ замкнутая область расслаивания находится ниже незамкнутой кривой сосуществования с НКТР, $T_{CDP} > T_{НСР}$.

Условие $D = 0$ ($u^3 = -q^2 \neq 0$) соответствует либо гиперкритической точке, либо критической двойной точке, в которых две из трех КТР сливаются. Температуры этих двойных критических точек определяются из выражения

$$T_D = -W_{S2}/3W_{S3} \pm (-u)^{1/2}. \quad (6)$$

И, наконец, при $D = 0$ ($u = q = 0$) получаем три совпадающих КТР. Температуру, при которой это происходит мы назвали критической тройной температурой (СТР):

$$T_{СТР} = -W_{S2}/3W_{S3} = (T_{c1} + T_{c2} + T_{c3})/3. \quad (7)$$

Коэффициенты и корни (5) связаны между собой следующим образом:

$$\begin{cases} T_{c1} + T_{c2} + T_{c3} = -W_{S2}/W_{S3} = 3T_{CDP}, \\ T_{c1}^{-1} + T_{c2}^{-1} + T_{c3}^{-1} = (W_{S1} + 2R)/W_H = T_0^{-1}, \\ T_{c1}T_{c2}T_{c3} = W_H/W_{S3}. \end{cases} \quad (8)$$

Из (1), (5) и (8) следует соотношение между критическими температурами и сопряженными температурами T' , T'' и T''' (температурами расслаивания при одной и той же концентрации):

$$\begin{cases} T' + T'' + T''' = T_{c1} + T_{c2} + T_{c3} = 3T_{СТР}, \\ T'T'' + T'T''' + T''T''' = (T_{c1}T_{c2} + T_{c2}T_{c3} + T_{c1}T_{c3}) \times \\ \times (W_{S1} + K_W R)/(W_{S1} + 2R), \\ T'T''T''' = T_{c1}T_{c2}T_{c3}, \end{cases} \quad (9)$$

$$\text{где } K_W = \frac{X_S + 1}{X_S - 1} \ln(X_S).$$

Таким образом, если критические температуры T_{ci} и одна из сопряженных температур известна, то остальные две сопряженные температуры могут быть рассчитаны из (9). В частности, используя данные [12] при атмосферном давлении для водного раствора 2-бутанола (фракция С) в низкотемпературной области, где имеется несколько точек для трех сопряженных температур, было рассчитано положение тройной критической точки: $T_{СТР} = 304.14$ К. Далее, полагая, что положение этой точки не меняется с давлением, были вычислены критические температуры низкотемпературной области несмешиваемости для высоких давлений, используя данные [16] для замкнутых КС. Результаты расчета представлены в таблице (колонка 4).

При вычислении концентрационных параметров (x_c , X_0) предполагалось равенство критических концентраций ВКТР и НКТР [17]. Параметр X_0 равен нулю, а критическую концентрацию x_c в рамках экспериментальных ошибок можно считать постоянной для всех давлений (таблица, колонка 5). Значение критической амплитуды B изменяется для различных давлений (таблица, колонка 6). Однако эти изменения не выходят за пределы разброса экспериментальных данных, поэтому для расчетов всех КС мы использовали среднее значение $B = 22 \pm 7$, постоянное для всех давлений, предполагая тем самым неизменность внутренних степеней свободы от давления.

Вычисление температур двойных критических точек $T_{НСР}$ и T_{CDP} основывалось на следующих соображениях. В случае НСР критические температуры замкнутой КС становятся равными, а в случае СДР одна критическая температура незамкнутой КС соприкасается с НКТР замкнутой КС. Для обоих случаев система уравнений имеет один и тот же вид:

$$\begin{cases} T_c + 2T_D = 3T_{СТР}, \\ 2T_D^{-1} + T_c^{-1} = T_0^{-1}, \end{cases} \quad (10)$$

где T_D – либо $T_{НСР}$, либо T_{CDP} , T_c – критическая температура одной из оставшихся КТР. С помощью системы уравнений (10) были рассчитаны температуры обеих двойных критических точек (НСР и СДР) и соответствующих им ВКТР: 1) $T_{НСР} = 339.84$ К и $T_c = 238.74$ К ($p_{НСР} \approx 845$ атм), этот случай соответствует рис. 1в (НСР, 4); 2) $T_{CDP} = 268.27$ К и $T_c = 381.87$ К ($p_{CDP} \approx 100$ атм), этот случай соответствует рис. 1в (СДР, 2). Полученные величины находятся в хорошем согласии с литературными данными [13, 14, 16].

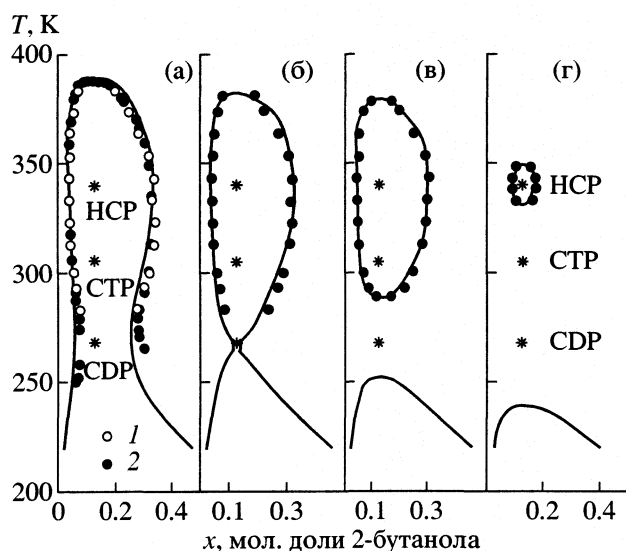


Рис. 3. Кривые сосуществования смеси 2-бутанол/вода при разных давлениях: 1 (а), 100 (б), 200 (в), 800 атм (г); 1 – экспериментальные данные [12] (фракция С 2-бутанола), и 2 – [16]. Сплошные линии рассчитывались с помощью (1)–(4) с параметрами из таблицы.

В таблице представлены также рассчитанные для разных давлений значения температур компенсации T_0 (колонка 7), которые в рамках экспериментальных погрешностей не меняются с давлением. В конечном итоге возможности количественного описания фазовых диаграмм расслаивания смеси 2-бутанол/вода (как системы с тремя КТР) при различных давлениях демонстрируются рис. 3.

Критическая линия, соединяющая критические точки как пределы смешения для разных давлений, может быть представлена в виду проекции на плоскости “давление–температура” (рис. 4). Этот график включает низкотемпературную часть (3), расположенную ниже CDP, где измерения критических точек и температур растворимости экспериментально затруднены. Линии критических точек (части 1 и 3) описываются формулой [19]:

$$T_{ci} - T_D = \pm l_1(p - p_D)^{1/2} + l_2(p - p_D), \quad (11)$$

где T_{ci} – критическая температура при давлении p , “+” применяется для области $T_{ci} > T_D$, l_i – подгоночные коэффициенты, а индекс D указывает либо на CDP, либо на HCP. Обе части (1 и 3) линии критических точек описаны одинаковыми параметрами: $l_1 = 1.32 \pm 0.03$ и $l_2 = 0.004 \pm 0.001$. Однако вопрос, как описать всю линию критических точек, остается открытым, так как при рассмотрении промежуточной части (2) этой линии следует учитывать влияние обеих двойных критических точек (HCP и CDP). Для того, чтобы аналитически описать линию критических точек между

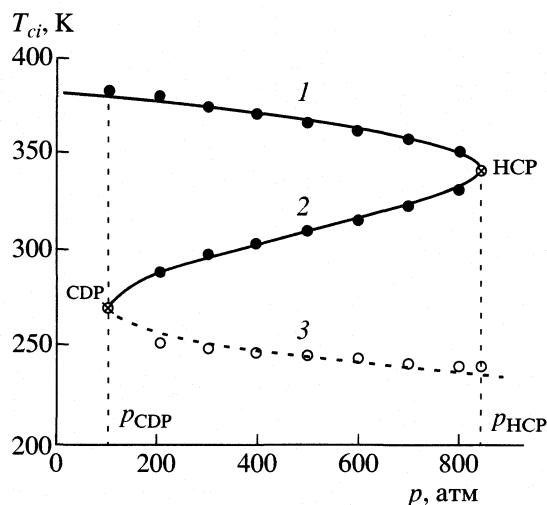


Рис. 4. Критические температуры растворимости смеси 2-бутанол/вода в зависимости от давления. Линии рассчитывались с помощью (11) и (12). Пунктирной линией показана область, предсказанная расчетами данной работы.

HCP и CDP, мы использовали сумму уравнений (11) с различными знаками

$$T_{ci} = (T_{CDP} + T_{HCP})/2 + l_1[(p - p_{CDP})^{1/2} - (p - p_{HCP})^{1/2}] + l_2[(p - p_{CDP}) - (p - p_{HCP})], \quad (12)$$

где $p_{HCP} = 845$ атм, $p_{CDP} = 100$ атм. Интересно, что подгоночные параметры l_i в (12) оказываются такими же как в (11).

Таким образом, как литературные экспериментальные данные о КС смеси вторичный бутанол/вода, так и теоретические расчеты, проведенные в настоящей работе, дают основание рассматривать эту двойную смесь как расслаивающуюся систему с тремя КТР. Предсказание низкотемпературной незамкнутой области расслаивания стимулирует дальнейшие более точные и тщательные измерения растворимости и линии плавления этого раствора при температурах ниже T_{CDP} и при высоких давлениях. Поиски новых систем с тремя и более КТР становятся также актуальными как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Используемый в работе подход показывает, что в рамках обобщенной модели регулярного смешения фазовые диаграммы расслаивания сложной топологии (с несколькими КТР) могут быть описаны едиными уравнениями с минимальным набором физически значимых параметров, одинаковых для всех областей несмешиваемости. Последнее особенно важно для дальнейшего развития принципа соответственных состояний и его обобщения на мультикритические явления. Срав-

нение формы кривых сосуществования с несколькими КТР в универсальных координатах “приведенная температура–симметризованная концентрация” следующий шаг в этом направлении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Walker J.S., Vause Ch.A. // Scientific Amer. 1987. V. 256. P. 98.
2. McEwan B.Ch. // J. Chem. Soc. 1923. V. 123. P. 2284.
3. Cox H.L., Nelson W.L., Cretcher L.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1927. V. 49. P. 1080.
4. Cox H.L., Cretcher L.M. // Ibid. 1926. V. 48. P. 451.
5. Hadson C.S. // Z. Phys.Chem. 1904. B. 47. S. 113.
6. Ochi K., Tada M., Kojima K. // Fluid Phase Equilibria. 1990. V. 56. P. 341.
7. Kruyt H.R. // Ann. Chim. Phys. 1908. V. 31. P. 486.
8. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Жур. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1574.
9. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Там же. 1999. Т. 73. № 11. С. 1983.
10. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Там же. 2000. Т. 74. № 11. С. 2014.
11. Казаков С.В., Ревокатов О.П., Чернова Н.И. // Докл. АН. 1998. Т. 359. № 1. С. 29.
12. Dolgolenko W. // Z. Phys. Chem. 1980. B. 62. S. 499.
13. Aizpiri A.G., Chazarra P., Rubio R.G., Pena M.D. // Chemical Physics. 1990. V. 146. P. 39.
14. Monroy F., Casielles A.G., Aizpiri A.G. et al. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47(2). P. 630.
15. Sorensen C.M. // Int. J. Thermophys. 1988. V. 9. № 5. P. 703.
16. Moriyoshi T., Kaneshina S., Aihara K., Vabumoto K. // J. Chem. Thermodyn. 1975. V. 7(5). P. 537.
17. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Жур. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 1113.
18. Казаков С.В., Чернова Н.И. // Там же. 2001. Т. 75. № 4. С. 612.
19. Malomuzh N.P., Veytsman B.A. // Physica A. 1990. V. 168. P. 833.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
СТУПЕНЧАТОЙ ДИССОЦИИИ 1-АМИНО-3-(N-
ГЛИЦИН)ПРОПИЛИДЕН-1,1-ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

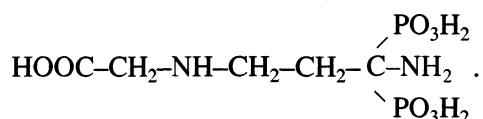
© 2002 г. С. В. Душина

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 06.09.2001 г.

Определены тепловые эффекты диссоциации 1-амино-3-(N-глицин)пропилиден-1,1-дифосфоновой кислоты при нескольких значениях ионной силы и температуры методом прецизионной калориметрии. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики процессов диссоциации комплекса в водном растворе. Рассмотрена связь термодинамических характеристик ступенчатой диссоциации со структурными особенностями кислоты.

1-Амино-3-(N-глицин)пропилиден-1,1-дифосфоновая кислота (АГПДФ) принадлежит к группе алкилидендифосфоновых кислот (H_3L):



Изучаемый лиганд содержит различные по природе донорные группы, имеющие способность к образованию комплексных соединений. Константы ступенчатой диссоциации кислоты были определены ранее [1]. Влияние температуры на термодинамические характеристики ступенчатой диссоциации кислоты АГПДФ не изучалось.

Цель настоящей работы – калориметрическое определение теплот диссоциации АГПДФ по первым трем ступеням в водном растворе, исследование влияния температуры, природы и концентрации фонового электролита на тепловые эффекты изучаемых реакций, расчет стандартных термодинамических характеристик процессов ступенчатой диссоциации комплекса в растворе; обсуждение и анализ полученных данных с целью идентификации протоноактивных центров по ступеням диссоциации АГПДФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Значения термодинамических констант диссоциации АГПДФ по первым трем ступеням составляют: $pK_1^\circ = 2.68 \pm 0.08$, $pK_2^\circ = 5.47 \pm 0.05$, $pK_3^\circ = 8.71 \pm 0.05$ [1] и позволяют независимо определить тепловые эффекты диссоциации комплекса по первой, второй ступени и с поправкой – теплоту диссоциации кислоты по третьей ступени.

Для определения $\Delta_{\text{dis}}H_1$ измеряли теплоту взаимодействия раствора комплекса концентрации 0.04945 моль/кг (рН 2.85) с находящимся в калориметрическом стакане 0.1 М раствором азотной кислоты. Расчет теплоты диссоциации комплекса проведен по уравнению:

$$\Delta_{\text{dis}}H_1 = -(\Delta_{\text{mix}}H_1 - \Delta_{\text{dil}}H_1)c_s^\circ/\Delta[H_4L^-], \quad (1)$$

где $\Delta_{\text{mix}}H_1$ – тепловой эффект смешения монокалевой соли АГПДФ (рН_{нач} 2.85) с раствором азотной кислоты, $\Delta_{\text{dil}}H_1$ – теплота разведения соли в растворе фонового электролита (нитрата калия), c_s° – общая концентрация соли АГПДФ с учетом разбавления до объема калориметрической жидкости; $\Delta[H_4L^-]$ – изменение равновесной концентрации H_4L^- в ходе калориметрического опыта. Чтобы избежать побочных реакций кислотно-основного взаимодействия при определении тепловых эффектов разведения, раствор индифферентного фонового электролита также имел рН 2.85. Данная экспериментальная методика обеспечивала протекание только одного процесса протонирования H_4L^- на 90–92%. Средние значения тепловых эффектов смешения и разведения, рассчитанные из 4–5 опытов ($\Delta_{\text{mix}}H_{\text{av}}$, $\Delta_{\text{dil}}H_{\text{av}}$), тепловые эффекты диссоциации ($\Delta_{\text{dis}}H$) и их доверительные интервалы приведены в табл. 1.

Тепловые эффекты диссоциации второго протона комплекса определяли по теплотам смешения ($\Delta_{\text{mix}}H_{\text{II}}$) раствора азотной кислоты (0.9817 моль/кг раствора) с находящимся в калориметрическом сосуде 0.1 М раствором соли комплекса и теплотам разведения HNO_3 в растворе нитрата калия ($\Delta_{\text{dil}}H_{\text{II}}$). Условия проведения эксперимента подобраны так,

Таблица 1. Тепловые эффекты ступенчатой (I–III) диссоциации АГПДФ

<i>T</i> , К	<i>I</i>	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{av}}$	$\Delta_{\text{dil}}H_{\text{av}}$	$\Delta_{\text{dis}}H$
$\text{H}_5\text{L} = \text{H}^+ + \text{H}_4\text{L}^-$				
298.15	0.1	–3.42	–1.04	2.63 ± 0.13
	0.25	–2.99	–0.43	2.81 ± 0.12
	0.5	1.86	–0.83	2.95 ± 0.10
308.15	0.1	0.00	–0.49	$–0.54 \pm 0.20$
	0.25	0.45	0.00	$–0.49 \pm 0.12$
	0.5	4.32	3.88	$–0.47 \pm 0.15$
318.15	0.1	2.97	–0.37	$–3.68 \pm 0.12$
	0.25	3.62	0.74	$–3.46 \pm 0.20$
	0.5	7.81	4.81	$–3.30 \pm 0.15$
$\text{H}_4\text{L}^- = \text{H}^+ + \text{H}_3\text{L}^{2-}$				
298.15	0.1	–6.26	–1.12	5.25 ± 0.13
	0.25	–6.85	–0.56	6.44 ± 0.14
	0.5	–7.39	–0.20	7.36 ± 0.14
308.15	0.1	–3.93	–1.20	2.77 ± 0.13
	0.25	–5.24	0.92	4.31 ± 0.14
	0.5	–5.53	0.30	5.66 ± 0.14
318.15	0.1	–1.47	–1.32	0.14 ± 0.12
	0.25	–3.04	–1.07	2.02 ± 0.17
	0.5	–4.19	–0.43	4.00 ± 0.22
$\text{H}_3\text{L}^{2-} = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{L}^{3-}$				
298.15	0.1	–17.58	–1.20	16.83 ± 0.23
	0.25	–18.84	–1.04	18.41 ± 0.19
	0.5	–20.21	–0.73	19.21 ± 0.21
308.15	0.1	–15.34	–1.24	14.76 ± 0.18
	0.25	–16.99	–1.10	16.71 ± 0.29
	0.5	–18.41	–0.94	18.19 ± 0.22
318.15	0.1	–13.65	–1.31	13.27 ± 0.18
	0.25	–15.45	–1.15	15.39 ± 0.22
	0.5	–17.18	–0.99	11.29 ± 0.26

что в данном интервале рН практически происходит протонирование только частицы H_3L^{2-} :

$$\Delta_{\text{dis}}H_{\text{II}} = -(\Delta_{\text{mix}}H_{\text{II}} - \Delta_{\text{dil}}H_{\text{II}})/\alpha_{\text{II}}, \quad (2)$$

где α_{II} – полнота протонирования H_3L^{2-} . Эта величина составляет 98–99%.

Изменение энтальпии в процессе диссоциации H_3L^{2-} рассчитали из данных по теплотам взаимодействия ($\Delta_{\text{mix}}H_{\text{II}}$) частично нейтрализованного раствора АГПДФ (2×10^{-2} моль/кг, рН 7.80) и раствора азотной кислоты, а также теплот разведения HNO_3 в растворе фонового электролита ($\Delta_{\text{dil}}H_{\text{III}}$) по уравнению:

$$\Delta_{\text{dis}}H_{\text{III}} = -(\Delta_{\text{mix}}H_{\text{III}} - \Delta_{\text{dil}}H_{\text{III}} - \Delta_{\text{dis}}H_{\text{II}}\alpha_{\text{II}})/\alpha_{\text{III}}, \quad (3)$$

где $\Delta_{\text{dis}}H_{\text{III}}$ – тепловой эффект диссоциации АГПДФ по III ступени. Вклад теплового эффекта протонирования H_3L^{2-} в интервале рН от 7.80 до 7.44 составлял 0.2–0.3 кДж/моль. Значения тепловых эффектов приведены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурная зависимость тепловых эффектов диссоциации различных по природе протон-содержащих функциональных групп АГПДФ в интервале 298.15–318.15 линейна (рисунок). Температурные коэффициенты теплот ионизации АГПДФ рассчитаны как угловые коэффициенты линейной зависимости $\Delta_r H = f(T)$. Эти величины при всех значениях ионной силы остаются отрицательными. Значения $\Delta_r C_p$ характеризуют ряд эффектов, связанных с перестройкой гидратных оболочек ионов в результате реакций диссоциации, изменений в структуре воды и т.д. С ростом концентрации нитрата калия $\Delta_r C_p$ уменьшается по абсолютной величине (табл. 2), что вероятно, связано с уменьшением числа свободных молекул растворителя при увеличении значения ионной силы. Это снижает величину вклада координации молекул воды анионами комплексона и приводит к уменьшению абсолютной величины $\Delta_r C_p$.

Схема Герни [2] позволяет установить температуру, при которой тепловой эффект становится равным нулю, а константа протонирования достигает минимального значения, без изучения температурной зависимости теплот диссоциации комплексона:

$$\Theta = 220(1 + \Delta G_{\text{н.з}}^\circ / \Delta G_3^\circ), \quad (4)$$

где $\Delta G_{\text{н.з}}^\circ$ и ΔG_3° – независимые и зависимые от температуры составляющие энергии Гиббса.

Сопоставление этих двух вкладов (–8.24 и –16.96 для протонирования H_4L^- , –14.17 и –27.01 кДж/моль –

Таблица 2. Изменения теплоемкости (Дж/моль К) в процессах ступенчатой диссоциации АГПДФ при нескольких значениях ионной силы (I)

Процесс	$-\Delta_r C_p$	<i>I</i>	$-\Delta_r C_p$	<i>I</i>	$-\Delta_r C_p$	<i>I</i>
$\text{H}_5\text{L} = \text{H}^+ + \text{H}_4\text{L}^-$	125 ± 25	0.08	70 ± 10	0.25	$–45 \pm 10$	0.5
$\text{H}_4\text{L}^- = \text{H}^+ + \text{H}_3\text{L}^{2-}$	277 ± 10	0.03	255 ± 10	0.25	$–167 \pm 10$	0.5
$\text{H}_3\text{L}^{2-} = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{L}^{3-}$	315 ± 10	0.1	310 ± 10	0.25	$–310 \pm 10$	0.5

для H_3L^{2-} приводит к выводу: знак тепловых эффектов для этих реакций может изменяться в исследуемом интервале температур. Причем температура Θ при протонировании H_4L^- должна быть ниже, чем при протонировании H_3L^{2-} .

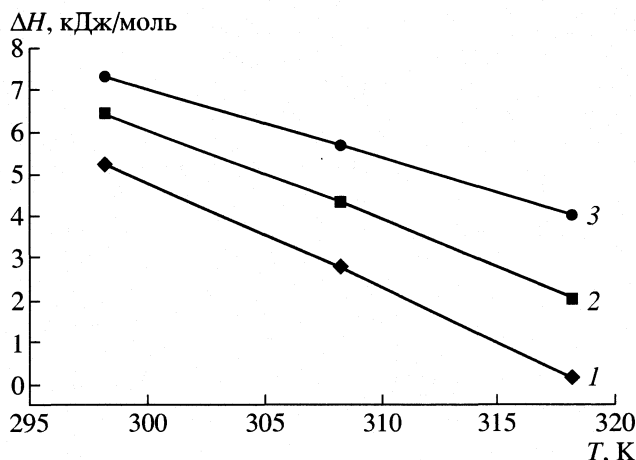
Расчет по (4) показывает, что для процесса присоединения протона к H_2L^{3-} значение $\Theta = 726 \text{ K}$ (экспериментальное установление такой величины нереально). Полученные экспериментальные данные по температурной зависимости тепловых эффектов ступенчатой диссоциации АГПДФ подтвердили эти соображения. Эксперимент показал, что тепловой эффект действительно изменяет знак, причем температура изменения знака теплового эффекта может быть рассчитана по уравнению:

$$\Theta = 298.150 \Delta_r H_{298.15} / \Delta_r C_p. \quad (5)$$

Для первой ступени диссоциации АГПДФ значение $\Theta = 305 \text{ K}$ при $I = 0$ и $\Theta = 306 \text{ K}$ при $I = 0.1$. При отрыве второго протона H_3L изменение знака теплового эффекта происходит при 314 K ($I = 0$) и 316 K ($I = 0.03$).

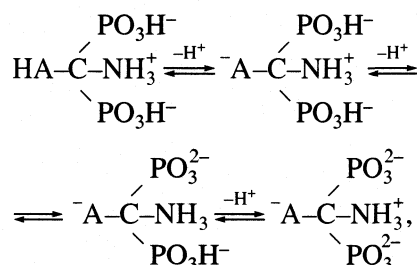
Существенная зависимость тепловых эффектов диссоциации АГПДФ от температуры по первым трем ступеням подтверждает предложенную в [3] схему диссоциации кислородсодержащих групп (карбоксильной и вторичных фосфоновых). В [4–7] также показано, что изменение знака теплового эффекта в области средних температур существования водного раствора характерно для отщепления протонов некоторых карбоксильных и фосфоновых групп. Причем температура изменения знака теплового эффекта диссоциации карбоксильной группы ниже, чем вторичной фосфоновой [6]. Обычно [6, 8] тепловые эффекты диссоциации бетаиновых протонов не имеют выраженной температурной зависимости.

Таким образом, результаты [3], данной работы и сравнение с литературными данными позво-

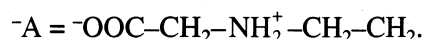


Температурная зависимость теплот диссоциации АГПДФ по второй ступени при $I = 0.03$ (1), 0.25 (2), 0.5 (3).

ляют сделать вывод о том, что АГПДФ имеет цвиттер-ионное строение и по первым трем ступеням диссоциирует в соответствии со следующей схемой:



где



Изменение энтропии в процессах ступенчатой диссоциации комплексона отрицательно и умень-

Таблица 3. Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации АГПДФ (ΔG° , ΔH° кДж/моль; ΔS° , C_p° Дж/(моль К))

Процесс	T , К	pK	ΔG° , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль	$-\Delta S^\circ$, Дж/(моль К)	$-\Delta C_p^\circ$, Дж/(моль К)
$\text{H}_5\text{L} = \text{H}^+ + \text{H}_4\text{L}^-$	298.15	2.67 ± 0.08	15.24 ± 0.46	2.21 ± 0.13	43.7 ± 1.6	316 ± 10
	308.15	2.66 ± 0.08	15.70 ± 0.47	-1.03 ± 0.20	54.3 ± 1.7	
	318.15	2.65 ± 0.08	16.14 ± 0.49	4.22 ± 0.16	64.0 ± 1.6	
$\text{H}_4\text{L}^- = \text{H}^+ + \text{H}_3\text{L}^{2-}$	298.15	5.47 ± 0.05	31.22 ± 0.29	4.57 ± 0.15	89.4 ± 1.1	290 ± 10
	308.15	5.44 ± 0.05	32.10 ± 0.29	1.90 ± 0.14	98.0 ± 1.1	
	318.15	5.42 ± 0.05	33.22 ± 0.30	-0.97 ± 0.10	103.8 ± 1.0	
$\text{H}_3\text{L}^{2-} = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{L}^{3-}$	298.15	8.71 ± 0.05	49.72 ± 0.29	15.21 ± 0.19	115.7 ± 1.2	200 ± 10
	308.15	8.62 ± 0.05	50.85 ± 0.29	13.63 ± 0.13	120.0 ± 1.0	
	318.15	8.54 ± 0.05	52.02 ± 0.30	11.29 ± 0.15	123.0 ± 1.1	

шается по мере роста заряда частицы (табл. 3). Отрицательный вклад слагаемого $\Delta_r S_1$, связанного с большим структурированием молекул воды в результате процесса диссоциации [2], в данном случае очевиден и обусловлен значительным расщеплением отрицательного заряда по структуре частиц H_3L^{2-} и H_2L^{3-} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Душина С.В. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 9. С. 1604.
2. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
3. Васильев В.П., Душина С.В., Кочергина Л.А. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 5. С. 838.
4. Васильев В.П., Кутуров М.В., Кочергина Л.А. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. № 9. С. 1990.
5. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Грошева С.Г. // Там же. 1987. Т. 57. № 4. С. 917.
6. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Грошева С.Г. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 6. С. 1495.
7. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Грошева С.Г. // Там же. 1988. Т. 62. № 7. С. 1741.
8. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Орлова Т.Д. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 55. Вып. 4. С. 809.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7+541.42

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БРОМИДА И ПЕРХЛОРАТА ЖЕЛЕЗА(II) С 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

© 2002 г. Г. А. Березовский, В. Г. Бессергенов, Л. Г. Лавренова, В. Н. Икорский

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск

Поступила в редакцию 06.09.2001 г.

Теплоемкость комплексных соединений бромида и перхлората железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом, обладающих спиновым переходом $^1A_1 \Leftrightarrow ^5T_2$, исследована в интервалах температур от 8 до 346 К и от 57 до 331 К соответственно. Для измерения теплоемкости использовали вакуумный адиабатический калориметр. Определены термодинамические параметры фазовых переходов в комплексах.

Соединения, в которых наблюдается изменение спиновой мультиплетности в результате воздействия температуры, давления или света определенной длины волны, представляют интерес в связи с возможностью применения их в молекулярной электронике [1]. Синтезу и исследованию комплексных соединений железа(II) с полиазотсодержащими лигандами, обладающих спиновым переходом $^1A_1 \Leftrightarrow ^5T_2$ ($S = 0 \Leftrightarrow S = 2$), посвящен ряд обзоров [1–8]. Одним из наиболее перспективных классов соединений со спиновым переходом являются комплексы Fe(II) с 1,2,4-триазолом и его производными, в которых наблюдается резкий переход $^1A_1 \Leftrightarrow ^5T_2$. Спиновый переход в соединениях Fe(II) с 1,2,4-триазами изучался с помощью магнетохимии, мессбауэровской спектроскопии [1–10] и ИК-спектроскопии [11]. Гораздо меньше работ посвящено изучению термодинамических свойств комплексных соединений Fe(II), Fe(III) [12–14] и твердых фаз состава $[Fe_xM_{1-x}(btz)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$, $Fe_xNi_{1-x}(ATP)_3(NO_3)_2$, где $M = Co(II), Ni(II)$, $btz = 4,4'$ -би-1,2,4-триазол, $ATP = 4$ -амино-1,2,4-триазол [15–17]. В [14] нами были изучены термодинамические свойства комплексного соединения $Fe(ATP)_3(NO_3)_2$, обладающего резким спиновым переходом с гистерезисом на кривой зависимости $\mu_{эф}(T)$. С целью изучения влияния внешнесферного аниона на термодинамические свойства комплексных соединений состава $Fe(ATP)_3A_2$ проведено исследование поведения теплоемкости $Fe(ATP)_3Br_2$ и $Fe(ATP)_3(ClO_4)_2$ в широком интервале температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод синтеза исходных соединений подробно описан в [10]. Образцы комплексов $Fe(ATP)_3Br_2 \cdot H_2O$ и $Fe(ATP)_3(ClO_4)_2$ получали из водно-этанольных растворов, подкисленных HBr или $HClO_4$

соответственно, при взаимодействии $FeBr_2$ или $Fe(ClO_4)_2$ с ATP (для предотвращения окисления Fe(II) до Fe(III) реакции проводили в присутствии в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты; перхлорат Fe(II) получали в результате обменной реакции между растворами $FeSO_4$ и $Ba(ClO_4)_2$ и использовали его для синтеза комплексов без выделения его из раствора; бромид Fe(II) (в отличие от методики [2]) был получен добавлением четырехкратного избытка KBr к раствору $FeSO_4$.

Результаты анализа (%):

$Fe(ATP)_3Br_2 \cdot H_2O$: C – 14.6, H – 2.7, N – 34.0, Fe – 11.3; рассчитано для $C_6H_{14}Br_2N_{12}OFe$: C – 14.8, H – 2.9, N – 34.6, Fe – 11.5.

$Fe(ATP)_3(ClO_4)_2$: C – 14.0, H – 2.5, N – 32.6, Fe – 10.8; рассчитано для $C_6H_{12}Cl_2N_{12}O_8Fe$: C – 14.2, H – 2.4, N – 33.2, Fe – 11.0.

Содержание воды в комплексном соединении $Fe(ATP)_3Br_2 \cdot H_2O$ определяли по данным элементного и гравиметрического анализов. Для определения содержания воды гравиметрическим методом навеску $Fe(ATP)_3Br_2 \cdot H_2O$ выдерживали в сушильном шкафу при 100°C до постоянной массы. Измерения теплоемкости проводили для дегидратированного комплексного соединения бромида железа(II) $Fe(ATP)_3Br_2$.

Образцы комплексных соединений представляют собой мелкодисперсные порошки, обладающие термохромизмом. Комплекс $Fe(ATP)_3Br_2 \cdot H_2O$ и его дегидратированный аналог при температуре ~20°C розового цвета и превращаются в белые при нагревании выше температуры прямого спинового перехода ($T_c \uparrow$). Комплекс $Fe(ATP)_3(ClO_4)_2$, белый при ~20°C переходит в розовый при охлаждении ниже температуры обратного перехода ($T_c \downarrow$).

Для измерения изобарной теплоемкости использовали вакуумный адиабатический калориметр с периодическим вводом тепла [14]. Калори-

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(моль К)) комплекса $\text{Fe}(\text{ATP})_3\text{Br}_2$; $M = 467.90$ г.

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
Серия 1		128.36	209.6	Серия 5		Серия 9	
295.88	402.3	137.37	220.4	8.68	3.516	333.31	897.0
298.61	405.1	146.48	231.1	9.26	3.782	339.53	538.0
301.81	410.5	155.70	241.5	9.91	4.274	342.99	500.0
305.24	417.1	165.52	252.5	10.85	5.497	346.40	497.0
309.01	428.0	175.45	263.2	11.85	6.885	Серия 10	
312.39	436.9	Серия 4		12.88	8.775	281.76	382.8
Серия 2		7.82	2.735	14.22	11.62	284.68	386.7
184.39	272.4	8.79	3.042	Серия 6		287.57	390.9
190.04	279.0	9.79	4.079	8.33	2.754	290.46	394.6
197.31	287.1	10.83	5.291	9.37	3.720	293.31	399.6
205.49	296.2	11.88	6.847	10.41	4.831	296.15	404.5
214.33	305.4	12.96	8.705	11.44	6.182	298.96	410.2
223.20	314.6	14.03	11.10	12.50	7.926	Серия 11	
231.90	323.7	15.18	13.39	Серия 7		260.62	356.1
240.47	333.7	16.45	15.93	59.73	106.7	263.60	359.9
249.29	342.7	17.85	18.81	66.19	119.0	266.93	364.6
258.34	353.4	19.34	22.14	72.54	130.3	270.25	368.6
267.25	364.0	21.26	26.37	79.34	141.6	273.17	371.1
276.03	374.0	23.56	31.43	85.50	151.9	276.09	375.8
284.89	385.6	25.93	36.88	Серия 8		279.00	378.8
Серия 3		28.47	42.71	314.94	450.9		
82.46	145.0	31.39	49.11	319.98	500.0		
85.35	149.4	35.27	58.17	324.43	1100		
90.03	156.5	39.75	67.05	327.23	2000		
96.62	166.6	44.23	76.12	329.25	3400		
104.34	178.0	49.01	85.75				
112.56	189.4	54.70	96.96				
120.26	199.3						

метрическая ампула, в которую помещается образец, изготовлена из никеля; при массе 22.4 г полезный объем ампулы составляет 6 см³. Температуру измеряли платиновым термометром сопротивления ТСПН-4 ($R_0 = 50$ Ом). Среднее отклонение экспериментальных значений теплоемкости от сглаженной кривой для пустой ампулы составляет 0.1% в интервале от 30 до 350 К и увеличивается до 0.5% ниже 30 К. Контрольные измерения эталонного вещества (бензойной кислоты) показали хорошее согласие со стандартными данными.

Масса образца $\text{Fe}(\text{ATP})_3(\text{ClO}_4)_2$ составила $m = 0.8769$ г, $M = 506.99$ г/моль, число атомов в молекуле $n = 41$; для $\text{Fe}(\text{ATP})_3\text{Br}_2$: $m = 2.4403$ г, $M = 467.90$ г/моль, $n = 33$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные результаты измерения изобарной теплоемкости C_p комплекса $\text{Fe}(\text{ATP})_3\text{Br}_2$ приведены в табл. 1. Ниже 290 К кривая $C_p(T)$ не имеет аномалий; среднее отклонение экспериментальных значений теплоемкости от сглаженной кривой $C_p(T)$ составляет 1.5 и 0.2% в интервалах 8–20 и 20–290 К соответственно. Область 290–345 К – область фазового перехода, в которой величина теплоемкости сначала плавно возрастает, а выше 320 К резко увеличивается и достигает максимума при 330.7 К. Обычные калориметрические опыты, проведенные в режиме импульсного нагрева, не позволяют обрисовать аномалию теплоемкости. Причина заключается в многократном возрастании времени теплового выравнивания, вследствие чего один опыт может длиться не-

Таблица 2. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(моль К)) комплекса $\text{Fe}(\text{ATP})_3(\text{ClO}_4)_2$; $M = 506.990$ г.

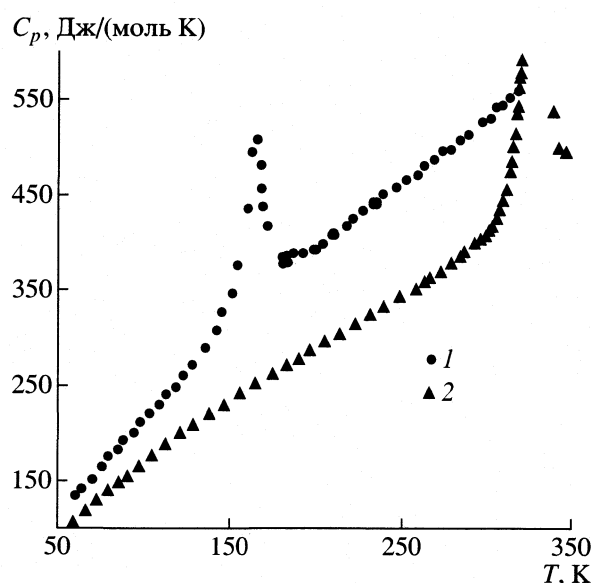
T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
Серия 1		107.98	229.8	184.26	387.0	306.34	542.8
216.96	417.8	112.99	239.4	187.85	388.2	310.55	547.5
222.31	426.4	117.80	249.8	192.28	389.3	314.72	553.7
228.12	434.9	122.89	261.6	Серия 6		318.93	558.9
233.84	442.7	128.25	272.2	135.62	289.9	323.09	566.9
240.00	451.1	Серия 4		141.18	308.5	327.22	575.4
Серия 2		247.66	460.1	145.99	326.6	331.61	584.0
173.95	370.0	253.13	466.4	150.69	347.9	Серия 9	
178.60	382.1	258.55	474.1	155.28	374.7	156.98	378.8
183.62	397.8	263.92	481.8	159.76	435.0	159.08	406.6
188.96	388.4	269.24	489.0	163.15	494.6	161.14	448.9
194.28	389.4	274.51	495.3	165.17	507.2	162.84	477.8
199.54	394.9	279.74	499.9	166.82	481.9	163.94	484.5
204.72	400.6	284.94	507.5	168.46	458.8	164.76	491.5
209.87	408.9	289.66	514.8	170.28	436.8	Серия 10	
Серия 3		Серия 5		172.25	417.1	57.89	126.8
80.76	176.2	158.62	396.9	Серия 7		60.79	134.3
84.21	182.7	164.10	494.9	295.66	525.7	64.98	144.2
88.48	191.7	169.14	453.5	299.73	533.0	70.09	153.4
93.11	201.2	181.49	385.4	Серия 8		75.32	165.0
97.77	210.6	182.06	375.7	297.81	526.3	80.08	174.6
102.73	221.4	182.63	381.2	302.09	532.1		

сколько часов. Поэтому точки, показанные на левом склоне аномалии C_p (рис. 1), получены при расчете термограммы. Термограмма снята в режиме непрерывного нагрева от 295 до 332 К при адиабатических условиях. Скорость возрастания температуры в максимуме аномалии составила ~ 0.06 град/мин.

Для определения энтальпии перехода проведены два специальных опыта. В первом опыте образец нагревали от 292.6 до 343.7 К со скоростью 0.2 К/мин ($\Delta_{\text{т}}H = 22.07$ кДж/моль). Во втором опыте нагрев образца проводили от 296.2 до 347.2 К со скоростью 0.4 К/мин ($\Delta_{\text{т}}H = 22.63$ кДж/моль). При расчетах энтальпии перехода нормальные части теплоемкости слева и справа от максимума аномалии экстраполировали к $T_{\text{т}}$ линейно. Это не вносит существенную погрешность в энтальпию перехода вследствие ее большой величины. В первом опыте значение $\Delta_{\text{т}}S = \Delta_{\text{т}}H/T_{\text{т}} = 22070/330.7 = 66.73$ Дж/(моль К) = $8.027R$; во втором: $\Delta_{\text{т}}S = 22630/330.7 = 68.43$ Дж/(моль К) = $8.230R$.

Экспериментальные результаты измерения теплоемкости комплекса $\text{Fe}(\text{ATP})_3(\text{ClO}_4)_2$ в интервале температур от 57.9 до 331 К приведены в табл. 2. На зависимости $C_p(T)$ наблюдается аномалия с максимумом при 165 К (рис. 1). По ряду при-

знаков можно предположить, что данная аномалия соответствует фазовому переходу второго рода: аномалия λ -типа охватывает широкий интервал температур, (от 80 до 200 К); в максимуме

**Рис. 1.** Зависимости $C_p(T)$ для комплексов $\text{Fe}(\text{ATP})_3\text{Br}_2$ (2) и $\text{Fe}(\text{ATP})_3(\text{ClO}_4)_2$ (1).

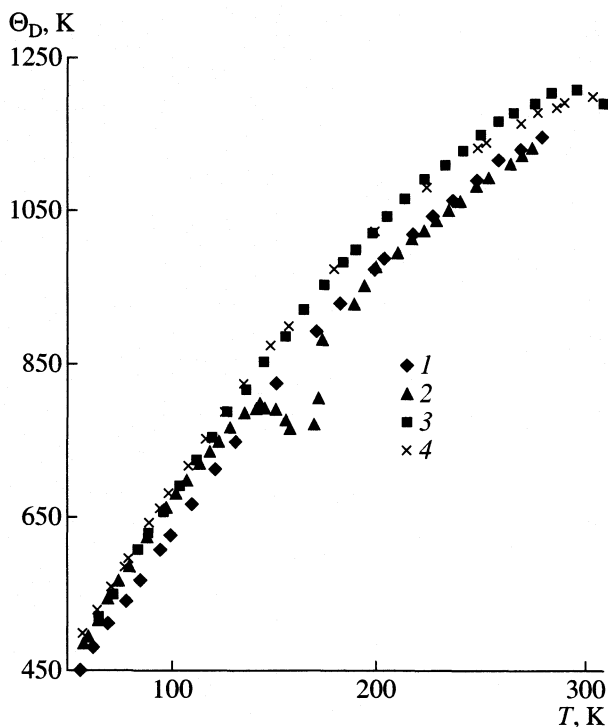


Рис. 2. Зависимости $\Theta_D(T)$ для комплексов: $\text{Cu}(\text{ATP})_3(\text{NO}_3)_2$ (1), $\text{Fe}(\text{ATP})_3(\text{ClO}_4)_2$ (2), $\text{Fe}(\text{ATP})_3\text{Br}_2$ (3), $\text{Fe}(\text{ATP})_3(\text{NO}_3)_2$ (4).

аномалии нет значительного увеличения C_p . В отличие от фазового перехода в $\text{Fe}(\text{ATP})_3\text{Br}_2$, не возрастает время теплового выравнивания в опытах, снятых вблизи максимума аномалии. Как это принято для фазовых переходов второго рода [18], изменение энтальпии при фазовом переходе в $\text{Fe}(\text{ATP})_3(\text{ClO}_4)_2$ рассчитывали интегрированием

Таблица 3. Значения C_p° , энтропии (Дж/(моль К)) и изменения энтальпии (ΔH° , кДж/моль = $H_{298.15}^\circ - H_0^\circ$) для комплексов при 298.15 К

Комплекс	C_p°	ΔH°	$S^\circ(298.15 \text{ К})$
$\text{Fe}(\text{ATP})_3(\text{ClO}_4)_2$	528.6 ± 1.0	84.80 ± 0.40	551 ± 8
$\text{Fe}(\text{ATP})_3\text{Br}_2$	403.4 ± 0.8	65.60 ± 0.20	439.0 ± 1.0

Таблица 4. Термодинамические параметры спинового перехода комплексов

Комплекс	T_{tr} , К	$\Delta_{tr}H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_{tr}S^\circ$, Дж/(моль К)
$\text{Fe}(\text{ATP})_3(\text{ClO}_4)_2$	165 ± 1	4.43 ± 0.05	30.0 ± 0.3
$\text{Fe}(\text{ATP})_3\text{Br}_2$	330.7 ± 0.2	22.35 ± 0.30	67.6 ± 0.7
$\text{Fe}(\text{ATP})_3(\text{NO}_3)_2$ [14]	343.0 ± 0.6	22.8 ± 0.4	66.5 ± 1.3

аномальной части теплоемкости в температурном интервале 80–200 К. Нижняя граница интервала, а также нормальная (регулярная) часть C_p были определены следующим образом. На график зависимости температуры Дебая от температуры (рис. 2) были нанесены значения Θ_D , рассчитанные по таблицам Дебая [19] для $\text{Fe}(\text{ATP})_3(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{ATP})_3\text{Br}_2$ и $\text{Cu}(\text{ATP})_3(\text{NO}_3)_2$. В последнем комплексе спиновый фазовый переход не наблюдается.

Зависимости $\Theta_D(T)$ для $\text{Fe}(\text{ATP})_3\text{Br}_2$, в котором спиновый переход наблюдается при температуре выше 300 К, и для $\text{Fe}(\text{ATP})_3(\text{ClO}_4)_2$ хорошо совпадают в интервале от 57 до 80 К (рис. 2). Учитывая это обстоятельство, предположили, что и при более высоких температурах, вплоть до T_{tr} , нормальные части теплоемкости двух комплексов ведут себя подобным же образом. На основании этого рассчитали нормальную часть теплоемкости $\text{Fe}(\text{ATP})_3(\text{ClO}_4)_2$, используя зависимость $\Theta_D(T)$ комплекса $\text{Fe}(\text{ATP})_3\text{Br}_2$, в интервале температур от 80 до 165 К. Нормальную часть C_p (165–200 К) рассчитывали также через величины Θ_D , экстраполируя графически к 165 К зависимость $\Theta_D(T)$ комплекса $\text{Fe}(\text{ATP})_3(\text{ClO}_4)_2$ от температуры в интервале 200–280 К. Следует отметить, что в этом интервале температур зависимость $\Theta_D(T)$ данного комплекса хорошо совпадает с таковой для комплекса $\text{Cu}(\text{ATP})_3(\text{NO}_3)_2$, в котором спиновый переход отсутствует. При таком способе выделения регулярной части в максимуме аномалии наблюдается скачок теплоемкости $\Delta C_p = 30$ Дж/(моль К), или 10 % регулярной части при 165 К.

Значения энтропии и изменения энтальпии для комплексов при 298.15 К рассчитаны с использованием зависимости $C_p(T)$ (табл. 3). Для $\text{Fe}(\text{ATP})_3(\text{ClO}_4)_2$ указана более высокая погрешность, так как измерения теплоемкости проведены лишь от 57 К. Мы предположили, что ниже 57 К зависимости $\Theta_D(T)$ данного комплекса и $\text{Fe}(\text{ATP})_3\text{Br}_2$ ведут себя одинаковым образом. Тогда для $\text{Fe}(\text{ATP})_3(\text{ClO}_4)_2$ величина $S^\circ(57 \text{ К}) = 76.0$ Дж/(моль К), а $H^\circ(57 \text{ К}) - H^\circ(0) = 2.60$ кДж/моль.

В табл. 4 приведены термодинамические параметры спинового перехода комплексов. Для $\text{Fe}(\text{ATP})_3(\text{ClO}_4)_2$ изменения энтальпии и энтропии рассчитывали по формулам: $\Delta H = \int \Delta C_p dT$,

$\Delta S = \int (\Delta C_p/T) dT$. Оба интеграла рассчитывали для интервала температур от 80 до 200 К. Для сравнения в табл. 4 внесены параметры спинового фазового перехода, который имеет место в исследованном ранее комплексе железа $\text{Fe}(\text{ATP})_3(\text{NO}_3)_2$ [14].

В [14] изучено поведение теплоемкости комплексного соединения $\text{Fe}(\text{ATP})_3(\text{NO}_3)_2$. Значение температуры фазового перехода (343 К), найденное из термодинамических данных, хорошо согласуется с температурой спинового перехода

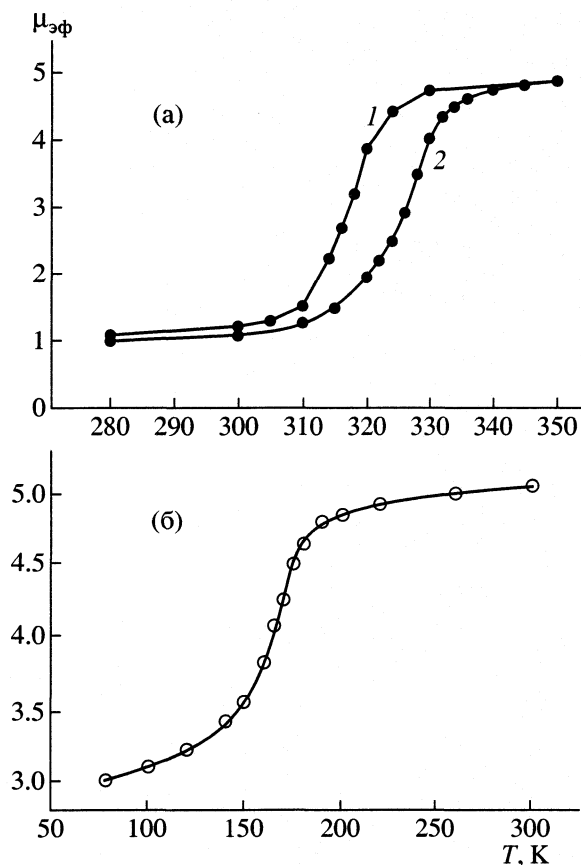


Рис. 3. Зависимость $\mu_{\text{эф}}$ (в магнетонах Бора) от T для комплексов: $\text{Fe(ATP)}_3\text{Br}_2$ (а) при 318 (2) и 328 К (1) и $\text{Fe(ATP)}_3(\text{ClO}_4)_2$ (б) при 165 К.

($T_c \uparrow$), которая была определена с помощью магнетохимического исследования. Показано, что поведение теплоемкости комплекса вблизи 0 К подтверждает гипотезу о цепочечном полиядерном строении комплексных соединений состава FeL_3A_2 , где L – 1,2,4-триазол или его 4-замещенные производные. Поведение теплоемкости в области аномалии свидетельствует в пользу предположения, что в данном комплексном соединении имеет место фазовый переход первого рода.

Термодинамические свойства комплексного соединения $\text{Fe(ATP)}_3\text{Br}_2$ очень похожи на таковые для $\text{Fe(ATP)}_3(\text{NO}_3)_2$. Параметры фазового перехода этих двух комплексов близки по величине (табл. 4), значения $\Theta_D(T)$ в широком интервале температур совпадают с хорошей точностью (рис. 2), что свидетельствует о близости структур двух соединений. Для обоих комплексов теплоемкость ниже 15 К можно представить в виде зависимости $C_p(T) = \gamma T + \beta T^3$. Присутствие линейного вклада, отличного от нуля, характерно для одномерных систем, как это отмечалось нами в [14]. Для $\text{Fe(ATP)}_3\text{Br}_2$ рассчитана температура Дебая при 0 К: $\Theta_D(0) \cong \cong 260$ К, что близко к значению $\Theta_D(0) \cong 293$ К, по-

лученному для $\text{Fe(ATP)}_3(\text{NO}_3)_2$. Максимум пика на C_p -кривой $\text{Fe(ATP)}_3\text{Br}_2$ имеет место при 330.7 К, что хорошо согласуется с величиной $T_c \uparrow$, полученной из магнетохимических данных ($T_c \uparrow = 328$ К, рис. 3а).

В комплексном соединении $\text{Fe(ATP)}_3(\text{ClO}_4)_2$, в отличие от соединений бромид и нитрата железа(II) с АТР, спиновый фазовый переход наблюдается в области азотных температур. Поведение теплоемкости данного соединения в области λ -аномалии характерно для фазовых переходов второго рода, а изменение энтропии и энтальпии при переходе значительно меньше, чем для $\text{Fe(ATP)}_3(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe(ATP)}_3\text{Br}_2$ (табл. 4). Максимум пика на C_p -кривой $\text{Fe(ATP)}_3(\text{ClO}_4)_2$ при 165 К (табл. 4), совпадает со значением $T_c \uparrow$, полученным из магнетохимических данных (165 К, рис. 3б).

Финансовая поддержка работе была оказана фондом “FCT Portugal (project PRAXIS/PCEX/P/FIS/31/96)”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Варнек В.И. и др. // Координац. химия. 1986. Т. 12. № 2. С. 207.
2. Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Варнек В.И. и др. // Там же. 1990. Т. 16. № 5. С. 654.
3. Kahn O., Krober J., Jay C. // Adv. Mater. 1992. V. 4. № 11. P. 718.
4. Goodwin H.A. // Coord. Chem. Rev. 1976. V. 18. P. 293.
5. Gutlich P. // Struct. Bonding. 1981. B. 44. S. 83.
6. Gutlich P., Hauser A., Spiering H. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994. V. 33. P. 2024.
7. Зеленицов В.В. // Координац. химия. 1992. Т. 18. № 8. С. 787.
8. König E., Ritter G., Kulshreshtha S.K. // Chem. Rev. 1985. V. 85. P. 219.
9. Kahn O., Codjovi E. // Phil. Trans. Royal. Soc. Lond. A. 1996. V. 354. P. 359.
10. Лавренова Л.Г., Ларионов С.В. // Координац. химия. 1998. Т. 24. № 6. С. 403.
11. Шелудякова Л.А., Лавренова Л.Г. // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. № 5. С. 1015.
12. Шипилов В.И., Зеленицов В.В., Жданов В.М., Турдакин В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 19. № 9. С. 560.
13. Sorai M., Seki S. // J. Phys. Chem. Sol. 1974. V. 35. P. 555.
14. Бессергенов В.Г., Березовский Г.А., Лавренова Л.Г., Ларионов С.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 809.
15. Martin J.-P., Zarembovich J., Dworkin A. et al. // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 2617.
16. Martin J.-P., Zarembovich J., Dworkin A. et al. // Ibid. 1994. V. 33. P. 6325.
17. Шведенков Ю.Г., Икорский В.Н., Лавренова Л.Г. и др. // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. № 4. С. 696.
18. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука. 1978. Т. 1. С. 77.
19. Gopal E.S.R. Specific heats at low temperatures. L: Heywood Books, 1966. P. 197.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 549.514.6:541.113

ТЕПЛОЕМКОСТЬ НЕУПОРЯДОЧЕННОГО И УПОРЯДОЧЕННОГО МОНООКСИДА ТИТАНА TiO_y

© 2002 г. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург
gusev@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 21.11.2001 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур от 340 до 600 К измерена теплоемкость нестехиометрического монооксида титана TiO_y ($0.8 < y < 1.27$) в закаленном неупорядоченном и отожженном упорядоченном состояниях. Учтено наличие структурных вакансий в подрешетках титана и кислорода, впервые обнаружено влияние структурного состояния образцов TiO_y на теплоемкость.

Монооксид титана TiO_y с базисной кубической (типа B1) структурой – уникальное соединение, единственным аналогом которого является кубический оксид VO_y . Монооксид TiO_y входит в группу сильно нестехиометрических соединений, имеет широкую область гомогенности от $\text{TiO}_{0.70}$ до $\text{TiO}_{1.25}$ и содержит одновременно по 10–15 ат. % структурных вакансий в подрешетках титана и кислорода [1–3]. Реальную структуру монооксида TiO_y можно представить, если его состав записать с учетом содержания структурных вакансий в каждой подрешетке, т.е. в виде $\text{Ti}_x\text{O}_z \equiv \text{TiO}_y$ или $\text{Ti}_{x \square_{1-x}}\text{O}_{z \square_{1-z}}\text{TiO}_y$, где $y = z/x$, $\square$ и $\blacksquare$ – структурные вакансии кислородной и титановой подрешетки соответственно. Даже монооксид $\text{TiO}_{1.00}$, который формально имеет стехиометрический состав, содержит по 15–17 ат. % вакансий в подрешетках титана и кислорода, поэтому его реальный состав $\sim \text{Ti}_{0.83-0.85}\text{O}_{0.83-0.85}$.

Свойства TiO_y изучены довольно слабо, так как его сложно синтезировать. Монооксид TiO_y уже при 700–800 К имеет нестабильный состав и даже при контролируемом парциальном давлении кислорода может диспропорционировать с образованием Ti_2O ($\text{TiO}_{0.50}$) или Ti_3O_2 ($\text{TiO}_{0.67}$) и кубического оксида или же кубического оксида и Ti_2O_3 ($\text{TiO}_{1.50}$), а также других фаз гомологического ряда $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (n – целое, от 2 до 10). При температурах ~ 700 , ~ 1000 , ~ 1100 К в TiO_y происходят фазовые превращения, связанные с образованием различных сверхструктур. В литературе подробно описаны только две из них – моноклинная Ti_2O_5 и тетрагональная Ti_4O_5 . Недавно из теоретических соображений предложены еще две сверхструктуры [4]. Тип и симметрия сверхструктур зависят от реального исходного состава монооксида титана. При использовании обычных методов синтеза образцы TiO_y почти всегда двухфазны и

наряду с неупорядоченной содержат упорядоченную фазу. Для получения однофазных неупорядоченных образцов нужно применять специальную закалку.

Известно, что упорядочение заметно влияет на все свойства сильно нестехиометрических соединений [1–3, 5, 6]. Однако исследования эффектов упорядочения на термодинамических свойствах монооксида титана до сих пор не проводились. Более того, сведения о таких свойствах как энтальпия и теплоемкость монооксида вообще крайне ограничены. Известны лишь шесть работ [7–12], в которых измерены энтальпия или теплоемкость.

Первое измерение теплоемкости TiO_y выполнено в интервале температур от 52 до 298 К [7]. Состав монооксида неизвестен, но для расчета молярной теплоемкости молекулярная масса была принята равной 63.9, что соответствует стехиометрическому монооксиду TiO ; содержание примесей в образце составляло 0.8 мас. %. В изученном температурном интервале теплоемкость была описана как суперпозиция дебаевского и эйнштейновского вкладов с характеристическими температурами $\Theta_D = 437$ К и $\Theta_E = 653$ К. Эти же значения Θ_D и Θ_E были использованы для экстраполяции теплоемкости на 0 К.

Энтальпия $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ того же образца монооксида титана, что и в [7], была измерена в интервале от 357 до 1770 К [8]. На температурной зависимости энтальпии вблизи 1264 ± 10 К обнаружен скачок, указывающий на фазовый переход первого рода с теплотой перехода ~ 3.43 кДж/моль. Энтальпия (Дж/моль) изученного монооксида описана в [8] функциями

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 44.22T + 7.53 \times 10^{-3}T^2 + 778.09T^{-1} - 16.46 \text{ при } (298-1264 \text{ К}), \quad (1)$$

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 49.57T + 6.27 \times 10^{-3}T^2 - 17.15 \quad (2)$$

при 1264–1800 К.

Соответствующие уравнения для теплоемкости получены в [8] дифференцированием функций (1) и (2).

Энтальпия $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ монооксидов $\text{TiO}_{0.96}$, $\text{TiO}_{0.99}$, $\text{TiO}_{1.01}$ в интервале температур 650–2225 К измерена в [9]. Структурное состояние образцов не изучали, однако монооксиды $\text{TiO}_{0.96}$ и $\text{TiO}_{1.01}$ были предварительно отожжены в вакууме при 1225 К в течение 50 ч для образования упорядоченной моноклинной фазы. Для всех образцов монооксида титана значения энтальпии в пределах ошибок измерения совпали между собой и с данными [8]. Температурную зависимость энтальпии (Дж/моль) описали полиномом

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 47.866T + 5.351 \times 10^{-3}T^2 + 986700T^{-1} - 18060 \quad (3)$$

при 300–1200 К,

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = 70.28T - 33240 \quad (4)$$

при 1275–1808 К.

На температурной зависимости энтальпии при 1275 и 1700–1810 К были обнаружены особенности, связанные (по мнению авторов [9]) с переходами между тремя фазами монооксида титана – низкотемпературной упорядоченной, переходной и высокотемпературной неупорядоченной. Превращение, происходящее при 1700–1800 К, является переходом первого рода с теплотой перехода 2.47 кДж/моль. Превращение при температуре 1275 К является, скорее всего, фазовым переходом второго рода, близким к первому роду. Заметим, что исследования структуры в [9] отсутствуют, поэтому нельзя сказать, каким превращением в действительности соответствуют наблюдавшиеся на энтальпии эффекты.

Низкотемпературные измерения теплоемкости семи образцов монооксида титана TiO_y ($0.91 \leq y \leq 1.17$) в интервале 0.2–2.0 К выполнили авторы [10]. Переход в сверхпроводящее состояние наблюдали при температуре ниже 1 К, выше T_c теплоемкость подчиняется зависимости $C_p(T) = \gamma T + \beta T^3$. Вклад энтропии в интервале температур от 0 до 2 К составил $(5\text{--}7) \times 10^{-3}$ Дж/(моль К). Сведений о структурном состоянии изученных образцов TiO_y нет.

Теплоемкость монооксида $\text{TiO}_{0.99}$ в интервале температур от 8.5 до 305 К измерена адиабатическим методом в [11]. Структурное (неупорядоченное или упорядоченное) состояние образца неизвестно. Для изученного образца получены следующие результаты: $C_p(298.15 \text{ К}) = 39.96 \pm 0.08$ Дж/(моль К), $S(298.15 \text{ К}) = 34.83 \pm 0.07$ Дж/(моль К) и $H_{298}^\circ - H_0^\circ =$

$= 6195 \pm 12$ Дж/моль, хорошо согласующиеся с данными [7]. Температурную зависимость теплоемкости ниже 18 К описывали функцией $C_p(T) = \gamma T + \beta T^3$.

Низкотемпературные измерения [7, 10, 11] неплохо согласуются между собой. Заметно отличаются от них результаты [12], где была измерена теплоемкость монооксида $\text{TiO}_{1.01}$ при 55–300 К. Во всем интервале температур измеренная зависимость $C_p(T)$ лежит на 3–5% выше, чем кривые $C_p(T)$, полученные в [7, 11].

Общий недостаток работ [7–12] – не известен реальный состав, учитывающий концентрации вакансий в каждой подрешетке изученных монооксидов TiO_y . Измерения проводили только в узкой области составов монооксида вблизи $\text{TiO}_{1.0}$. Отсутствует полная структурная аттестация, доказывающая неупорядоченное или упорядоченное состояние образцов монооксида титана. Такая аттестация должна проводиться как до начала исследования, так и после обнаружения каких-либо эффектов в результате термической обработки.

Таким образом, в литературе до настоящего времени отсутствуют сведения о зависимости энтальпии и теплоемкости монооксида титана TiO_y (Ti_xO_z) от его состава и имеются лишь косвенные указания на то, как изменяются эти свойства при упорядочении. В связи с этим в настоящей работе изучено влияние нестехиометрии и структурного состояния на теплоемкость нестехиометрического монооксида титана TiO_y с базисной кубической (типа B1) структурой.

Образцы нестехиометрического кубического монооксида титана TiO_y ($0.8 < y < 1.27$) с разным содержанием кислорода были синтезированы твердофазным вакуумным спеканием порошков металлического титана Ti и диоксида титана TiO_2 . Содержание примесей в диоксиде титана составляло (мас. %): Fe – 0.1, P – 0.05, S – 0.05, Si – 0.03. Синтез проводили в вакууме 0.001 Па при 1770 К в течение 70 ч с промежуточным перетиранием продуктов спекания через каждые 20 ч. Синтезированные образцы были подвергнуты отжигу и последующей закалке в вакуумированных кварцевых ампулах. Ампулы предварительно промывали водой, спиртом и ацетоном, просушивали и отжигали при 900–1100 К в течение 5 мин. Затем ампулы с образцами вакуумировали до остаточного давления 10^{-4} Па и запаивали. Для достижения неупорядоченного состояния образцы отжигали в течение 3 ч при 1330 К, после чего ампулу с образцами сбрасывали в воду; скорость закалки составляла ~200 К/с. С закаленных образцов шлифованием удаляли поверхностный слой толщиной около 10 мкм, так как его химический и фазовый состав (по дифракционным данным) отличался от состава основной части образца. Образцы после шлифования имели золотистый цвет, на рентге-

Коэффициенты полиномов $C_p(T) = b + cT + dT^{-2}$, $H_T^\circ - H_{298}^\circ = a + bT + 0.5cT^2 - dT^{-1}$ и $S_T^\circ - S_{298}^\circ = s + cT - 0.5dT^{-2} + b \ln T$ и параметры модельной функции $C_p(T) = (x + z)\{C_D[\theta_D(T)/T] + \gamma T\}$, описывающих экспериментальные температурные зависимости теплоемкости $C_p(T)$, энтальпии ($H_T^\circ - H_{298}^\circ$) и энтропии ($S_T^\circ - S_{298}^\circ$) монооксида титана [номинального TiO_y и с учетом дефектов Ti_xO_z] в отожженном упорядоченном (1) и закаленном неупорядоченном (2) состояниях

Состав монооксида титана			M	Состояние	a, Дж/моль	b	-s	c × 10 ³ , Дж/(моль К ²)	-d, Дж К/моль	θ _D (T) = θ _D (0) + qT		γ × 10 ³ , Дж/(г-ат К ²)
y	x	z				Дж/(моль К)				θ _D (0), К	q	
0.810	0.926	0.750	55.36	1	18560	49.015	284.56	-5.940	1255174	1075.4	-1.383	0.513
0.810	0.926	0.750	55.36	2	16668	44.401	259.03	1.350	1004600	894.9	-0.742	1.750
0.920	0.887	0.816	55.54	1	13984	39.858	231.48	3.851	575022	553.4	0.282	0.990
0.920	0.887	0.816	55.54	2	16916	44.088	258.25	3.275	1081012	922.4	-0.648	2.144
0.985	0.868	0.855	55.26	1	13942	40.443	234.16	2.552	527882	514.9	0.314	0.324
0.985	0.868	0.855	55.26	2	16845	43.769	257.48	7.748	1028710	878.3	-0.514	4.302
1.087	0.833	0.906	54.39	1	12638	38.143	221.13	7.524	277430	279.7	1.074	3.108
1.087	0.833	0.906	54.39	2	19744	51.119	298.95	0.616	1334147	1090.6	-1.410	4.576
1.262	0.771	0.973	52.50	1	15469	40.353	238.52	12.71	856544	739.8	0.092	5.610
1.262	0.771	0.973	52.50	2	18359	43.893	263.35	19.80	1309358	1044.2	-0.664	10.91

Примечание. Для перехода от значений $C_p(T)$, $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ и $S_T^\circ - S_{298}^\circ$, определенных с учетом дефектов структуры монооксида титана, т.е. на моль Ti_xO_z , к значениям теплоемкости, энтальпии и энтропии, определенным на моль TiO_y , достаточно величину теплоемкости (энтальпии, энтропии) разделить на x (степень заполнения узлов металлической подрешетки атомами титана); γ_{mol} , Дж/(моль K²) = $(x + z)\gamma$; M – молекулярная масса с учетом дефектов.

нограммах закаленных образцов TiO_y присутствовали только отражения кубической неупорядоченной фазы со структурой B1.

Содержание титана и кислорода в образцах определяли по величине привеса после окисления образцов до TiO_2 . Окисление проводили на воздухе при подъеме температуры до 1200 K в течение 5–8 ч до достижения постоянной массы. Исследования проводили на дериватографе Q-1500D методом термогравиметрии в квазиизотермическом режиме.

Для определения концентрации вакансий в металлической и неметаллической подрешетках TiO_y методом пикнометрии была измерена истинная плотность (ρ) закаленных образцов. Измерения проводили на тщательно растертых порошках со средним размером частиц 3–5 мкм при стабилизированной температуре 298 K, в качестве рабочей жидкости применяли воду и высокочистый керосин с плотностью 0.7886 г/см³. Относительная ошибка измерений пикнометрической плотности не превышала 1.0%. Степень заполнения атомами титана узлов металлической подрешетки определяли согласно [2] по формуле

$$x = \rho_{\text{exper}} V c_{\text{Ti}} / N A_{\text{Ti}} m_u, \quad (5)$$

где ρ_{exper} – измеренная пикнометрическая плотность, $V = a_{B1}^3$ – объем элементарной ячейки, c_{Ti} – массовая доля титана в образце, $N = 4$ – число формульных единиц монооксида TiO_y в элементарной ячейке, $m_u = 1.66 \times 10^{-27}$ кг – единица атомной массы. Относительное содержание вакансий в подрешетке титана равно $c_{\square} = 1 - x$. Степень заполнения узлов неметаллической подрешетки атомами кислорода равна $z = xy$, а относительное содержание структурных вакансий в подрешетке кислорода составляет $c_{\square} = 1 - z$. Состав монооксида титана с учетом концентрации вакансий в обеих подрешетках приведен в таблице.

Для достижения упорядоченного состояния закаленные образцы неупорядоченного монооксида титана отжигали в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 3 ч при 1330 K и затем медленно охлаждали от 1330 до 300 K со скоростью 10 K/ч. Первичную структурную аттестацию образцов TiO_y и дифракционные исследования отожженного упорядоченного монооксида титана выполняли методом рентгеновской дифракции на автодифрактометре Siemens D-500 в $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.025$ град в интервале углов 2θ от 10 до 160 град; время экс-

позиции в каждой точке составляло 13 с. Количественную оценку гомогенности синтезированных образцов проводили по методике [1, 2, 13], исследуя расщепление дублетов $\text{CuK}\alpha_1$ и $\text{CuK}\alpha_2$ и форму дифракционных отражений с учетом функции разрешения θ_R дифрактометра. Период a_{B1} базисной кристаллической решетки определяли по расщеплению линий $(331)_{B1}$, $(420)_{B1}$ и $(422)_{B1}$. Микроструктуру и кристаллическую структуру монооксида титана изучали также методами электронной микроскопии и дифракции.

Рентгеновское исследование отожженных монооксидов TiO_y ($0.8 < y < 1.1$) обнаружило наряду с отражениями базисной кубической фазы $B1$ набор дополнительных рефлексов, интенсивность которых составляет менее 5% от интенсивности структурных отражений. Появление рефлексов с малой интенсивностью свидетельствует о формировании сверхструктуры в отожженных нестехиометрических монооксидах титана. Тщательный анализ дифракционной картины отожженных монооксидов TiO_y ($0.8 < y < 1.1$) обнаружил образование упорядоченной моноклинной (пр. гр. $C2/m$) фазы Ti_5O_5 ($\text{Ti}_5\blacksquare_1\text{O}_5\blacksquare_1$). В отожженном монооксиде $\text{TiO}_{1.262}$ содержится тетрагональная (пр. гр. $I4/m$) упорядоченная фаза Ti_4O_5 ($\text{Ti}_4\blacksquare_1\text{O}_5$). Дифракционные исследования структуры неупорядоченного и упорядоченного монооксида титана, и также сверхструктура Ti_5O_5 подробно описаны в [14, 15].

Теплоемкость неупорядоченного и упорядоченного монооксида титана TiO_y в области составов $\text{TiO}_{0.810}$ – $\text{TiO}_{1.262}$ измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре Perkin Elmer DSC 7 в интервале температур от 340 до 600 К в токе высокочистого Ar (99.99999%). Измерения проводили с шагом 1 К, скорость изменения температуры – 0.33 К/с. Для калибровки по температуре и мощности нагрева использовали эталоны индия In и цинка Zn. Измеренные температуры плавления индия и цинка составили 429.60 и 692.47 К, а энтальпии плавления индия и цинка 28.45 и 108.37 Дж/г соответственно. В качестве емкости для образцов использовали алюминиевые стаканчики с крышками общей массой 25.835 мг. Средняя масса образцов для измерения теплоемкости составляла от 50 до 60 мг. Относительная ошибка измерений теплоемкости не превышала 1%.

Измерения показали, что увеличение относительного содержания кислорода y в монооксиде TiO_y приводит к росту удельной теплоемкости, причем теплоемкость закаленных неупорядоченных образцов растет быстрее, чем теплоемкость отожженных упорядоченных образцов. Наблюдается также зависимость удельной теплоемкости от структурного состояния образцов. Удельная теплоемкость закаленных неупорядочен-

ных монооксидов $\text{TiO}_{1.262}$, $\text{TiO}_{1.087}$ и $\text{TiO}_{0.985}$ больше удельной теплоемкости этих же монооксидов в отожженном упорядоченном состоянии во всем изученном температурном интервале 340–600 К. Удельная теплоемкость закаленных неупорядоченных монооксидов $\text{TiO}_{0.810}$ и $\text{TiO}_{0.920}$ больше теплоемкости этих же отожженных монооксидов при $T > 485$ и $T > 355$ К соответственно. Разность между теплоемкостями закаленного и отожженного монооксидов одного и того же состава увеличивается с ростом температуры. Естественно, что тот же характер изменения теплоемкости в зависимости от состава монооксида TiO_y и его структурного состояния сохраняется при переходе от удельной к молярной теплоемкости.

Монооксид титана содержит структурные вакансии в каждой подрешетке и с учетом дефектности обеих подрешеток его реальный состав $\text{TiO}_y \equiv \text{Ti}_x\text{O}_z \equiv \text{Ti}_x\blacksquare_{1-x}\text{O}_z\blacksquare_{1-z}$, где $y \equiv x/z$. Поэтому при переходе от удельной (Дж/(г К)) к молярной (Дж/(моль К)) теплоемкости молекулярную массу (M) монооксида титана нужно определять с учетом дефектности его подрешеток, т.е. $M = xA_{\text{Ti}} + zA_{\text{O}}$, а не $M = A_{\text{Ti}} + yA_{\text{O}}$, как обычно полагают. Правильный учет молекулярной массы очень важен при определении любых молярных характеристик, в особенности теплоемкости. Действительно, теплоемкость отражает колебания реальных атомов, а не пустых узлов решетки. В TiO_y с базисной решеткой $B1$ примитивная элементарная ячейка включает по одному узлу металлической и неметаллической подрешеток, но среднее по всему кристаллу число атомов, размещенных на этих узлах, равно $n = x + z$. Для перехода от значений C_p , определенных с учетом дефектности монооксида титана, т.е. на моль Ti_xO_z , к значениям теплоемкости, определенным на моль TiO_y , достаточно величину теплоемкости разделить на x (степень заполнения узлов металлической подрешетки атомами титана). Аналогично можно пересчитать величины энтальпии и энтропии.

Зависимости молярной теплоемкости C_p от состава закаленных и отожженных монооксидов Ti_xO_z показаны на рис. 1 (молекулярный вес определен с учетом дефектности монооксидов). С увеличением содержания кислорода теплоемкость C_p растет, при этом закаленные образцы имеют более высокую теплоемкость по сравнению с отожженными образцами того же состава. Как видно из рис. 1, разность теплоемкостей зависит от температуры.

Ранее [1–3, 5, 6] влияние упорядочения на теплоемкость сильно нестехиометрических соединений MX_y было объяснено с помощью метода функционала параметров порядка. Было показано, что разность теплоемкостей $\Delta C_p(y, \eta, T) = C_p(y, \eta, T) - C_p(y, 0, T)$ упорядоченного и неупо-

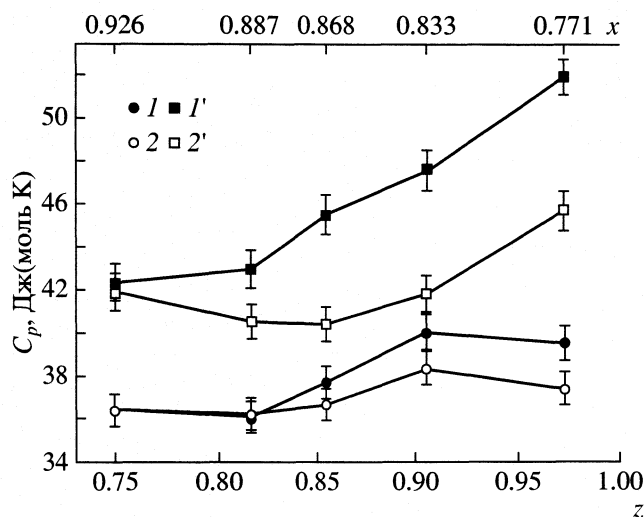


Рис. 1. Кривые теплоемкости закаленного неупорядоченного (1, при 340 К и 1' при 600 К) и отожженного упорядоченного (2 при 340 К и 2' при 600 К) монооксида титана Ti_xO_z (TiO_y) как функции содержания кислорода (для расчета молярной теплоемкости молекулярная масса определена с учетом дефектности под решеток монооксида Ti_xO_z).

рядоченного соединения зависит от температуры и описывается функцией

$$\Delta C_p(y, \eta, T) = -\frac{\eta^2 \partial H_2^*(T)}{36 \partial T} - H_2^*(T) \frac{\eta \partial \eta}{18 \partial T}, \quad (6)$$

где η – параметр дальнего порядка, $H_2^*(T)$ – коэффициент в разложении энтальпии соединения MX_y в ряд $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)_{\text{MX}_y}^{\text{disord}} = H_0^*(T) + yH_1^*(T) + y^2H_2^*(T)$.

В общем случае $H_2^*(T) \neq 0$ (за исключением $T = 298$ К) и $\partial H_2^*(T)/\partial T \neq 0$. Ниже температуры перехода беспорядок–порядок, T_{trans} , производная $\partial \eta / \partial T$ отрицательна, поскольку при понижении температуры степень порядка увеличивается. С учетом этого из (6) следует, что знак ΔC_p определяется величинами $H_2^*(T)$ и $\partial H_2^*(T)/\partial T$. Производная $\partial H_2^*(T)/\partial T$ является коэффициентом квадратичного члена разложения теплоемкости неупорядоченного соединения MX_y в ряд

$$C_p(y, 0, T) = \partial H_0^*(T)/\partial T + y \partial H_1^*(T)/\partial T + y^2 \partial H_2^*(T)/\partial T. \quad (7)$$

Если $C_p(y, 0, T)$ – выпуклая функция от y , тогда $\partial H_2^*(T)/\partial T < 0$ и $H_2^*(T) < 0$. В этом случае в (6) первое слагаемое положительно, а второе отрицательно. С повышением температуры первое слагаемое убывает, а второе увеличивается по абсолютной величине, поэтому разность ΔC_p зависит от температуры. При достаточно низких темпера-

турах ΔC_p является положительной и теплоемкость упорядоченного нестехиометрического соединения больше, чем теплоемкость неупорядоченного. При увеличении температуры ΔC_p уменьшается и становится отрицательной, когда теплоемкость упорядоченного соединения оказывается меньше теплоемкости этого же соединения в неупорядоченном состоянии. Именно такое поведение теплоемкости наблюдается для монооксида титана в изученном температурном интервале. Это хорошо видно на зависимостях $C_p(T)$ закаленных и отожженных монооксидов $\text{TiO}_{0.810}(\text{Ti}_{0.926}\text{O}_{0.750})$ и $\text{TiO}_{1.262}(\text{Ti}_{0.771}\text{O}_{0.973})$ (рис. 2).

Температурные зависимости теплоемкости с высокой точностью описаны полиномами $C_p(T) = b + cT + dT^{-2}$. На основе экспериментальных зависимостей $C_p(T)$ были определены также температурные зависимости энтальпии $H_T^\circ - H_{298}^\circ = a + bT + 0.5cT^2 - dT^{-1}$ и энтропии $S_T^\circ - S_{298}^\circ = s + cT - 0.5dT^{-2} + b \ln T$. Коэффициенты полиномов, аппроксимирующих теплоемкость, энтальпию и энтропию закаленных неупорядоченных и отожженных упорядоченных монооксидов в интервале температур 298–600 К, приведены в таблице.

Для теоретического описания теплоемкости $C_p(T)$ монооксидов титана в изученном температурном интервале 340–600 К были использованы функции:

$$C_p(T) = \frac{(x+z)}{2} \left[C_D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) + C_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right], \quad (8)$$

$$C_p(T) = (x+z) \left\{ \frac{1}{2} \left[C_D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) + C_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] + \gamma T \right\} \quad (9)$$

и

$$C_p(T) = (x+z) \left[C_D \left(\frac{\Theta_D(T)}{T} \right) + \gamma T \right]. \quad (10)$$

В формулах (8)–(10) величина $C_D = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \times \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 \exp x dx}{(\exp x - 1)^2}$ – функция теплоемкости Дебая, $x = \hbar \omega_D / k_B T = \Theta_D / T$, $\Theta_D = \hbar \omega_D / k_B$ – характеристическая температура Дебая; $C_E = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \times \frac{\exp(\Theta_E/T)}{[\exp(\Theta_E/T) - 1]^2}$ – функция теплоемкости Эйнштейна, $\Theta_E = \hbar \omega_E / k_B$ – характеристическая температура Эйнштейна. Выполненный анализ показал, что экспериментальные результаты лучше всего описываются (см. рис. 2) функцией (10) с ли-

нейной температурной зависимостью температуры Дебая $\Theta_D(T) = \Theta_D(0) + qT$ и дополнительным линейным слагаемым γT . Численные значения параметров (10) для изученных монооксидов Ti_xO_z приведены в таблице.

На рис. 3 показаны измеренные в данной работе зависимости $C_p(T)$ неупорядоченного и упорядоченного монооксида $TiO_{0.985}$ и температурные зависимости теплоемкости $C_p(T)$ монооксидов $TiO_{0.99}$ [11] и $TiO_{1.01}$ [12]. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [11]. Выполненный анализ показал, что зависимость теплоемкости $C_p(T)$ монооксида $TiO_{0.99}$ [11] в интервале 8–305 К с большой точностью описывается теоретической функцией (8), записанной в виде $C_p(T) = [(1 + y)/2]\{C_D(\Theta_D/T) + C_E(\Theta_E/T)\}$, с характеристическими температурами $\Theta_D = 439$ и $\Theta_E = 645$ К (найденные значения близки к температурам Дебая и Эйнштейна $\Theta_D = 437$ и $\Theta_E = 653$ К, определенным ранее [7] для теплоемкости монооксида титана в температурном интервале от 52 до 298 К). Экстраполяция этой функции в область температур до 650 К показала, что зависимость $C_p(T)$ [11] совпадает с температурной зависимостью теплоемкости отожженного упорядоченного монооксида $TiO_{0.985}$ (рис. 3). Это позволяет предположить, что измерения теплоемкости в [11] были проведены на образце $TiO_{0.99}$, содержащем упорядоченную фазу. Заметим, что экспериментальную зависимость $C_p(T)$ отожженного упорядоченного монооксида $TiO_{0.985}$ можно описать аналогичной функцией (8) с очень близкими значениями характеристических температур $\Theta_D = 415$ и $\Theta_E = 625$ К. Однако в изученном температурном интервале (340–600 К) такое описание менее точно, чем описание формулой (10).

Линейное по температуре слагаемое γT в (10) может быть связано с поправкой $C_p - C_v$, которую нужно учитывать при аппроксимации экспериментальных данных, так как теоретически описывается теплоемкость при постоянном объеме C_v , а экспериментально измеряется теплоемкость при постоянном давлении C_p . Иначе говоря, $C_{exp} = C_p = C_v + 9\alpha^2 M T / \rho k_T = C_v + AT$, где $A = 9\alpha^2 M / \rho k_T$, α – температурный коэффициент линейного расширения, M – молекулярная масса, ρ – плотность, $k_T = 1/K$ – изотермическая сжимаемость (K – модуль всестороннего сжатия). Согласно [16] коэффициент термического расширения α монооксида $TiO_{1.0}$ ($Ti_{0.856}O_{0.856}$) равен $6.67 \times 10^{-6} K^{-1}$, по данным [17] $\alpha = 9 \times 10^{-6} K^{-1}$ для $TiO_{1.10}$. При $T = 297$ К монооксид $TiO_{1.0}$ ($Ti_{0.856}O_{0.856}$) имеет изотермическую сжимаемость $k_T = 5.1 \times 10^{-12} m^2/H$ [18]; эта величина хорошо согласуется с $K = 2.1 \times 10^{11} H/m^2$ [19]. Принимая $\alpha = 6.7 \times 10^{-6} K^{-1}$, $M = 55 \times 10^{-3} kg/mol$ (с учетом дефектности), $\rho = 5 \times$

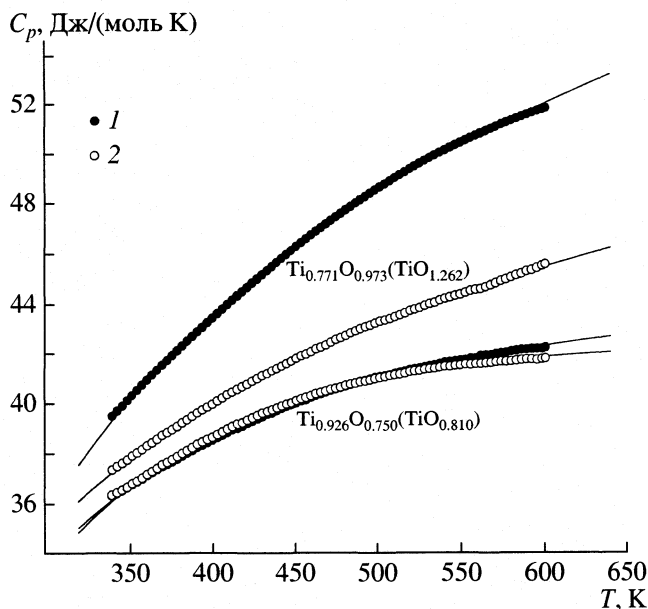


Рис. 2. Зависимости $C_p(T)$ монооксидов $Ti_{0.926}O_{0.750}$ ($TiO_{0.810}$) и $Ti_{0.771}O_{0.973}$ ($TiO_{1.262}$) в закаленном неупорядоченном (1) и отожженном упорядоченном (2) состояниях (показана каждая пятая экспериментальная точка). Сплошные линии – описание теплоемкости функцией (10), где $\Theta_D(T) = \Theta_D(0) + qT$ (параметры функции приведены в таблице).

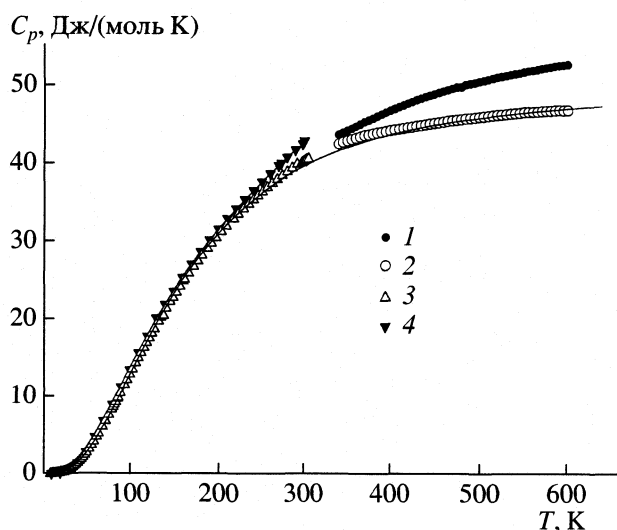


Рис. 3. Сравнение измеренных зависимостей $C_p(T)$ закаленного неупорядоченного (1) и отожженного упорядоченного (2) монооксида $TiO_{0.985}$ и зависимостей $C_p(T)$ монооксидов $TiO_{0.99}$ (3) [11] и $TiO_{1.01}$ (4) [12]. Сплошная линия – аппроксимация зависимости $C_p(T)$ [11] функцией (8) с $\Theta_D = 439$ и $\Theta_E = 645$ К. Зависимость $C_p(T)$ отожженного упорядоченного монооксида $TiO_{0.985}$ описывается этой же функцией с близкими значениями характеристических температур $\Theta_D = 415$ и $\Theta_E = 625$ К.

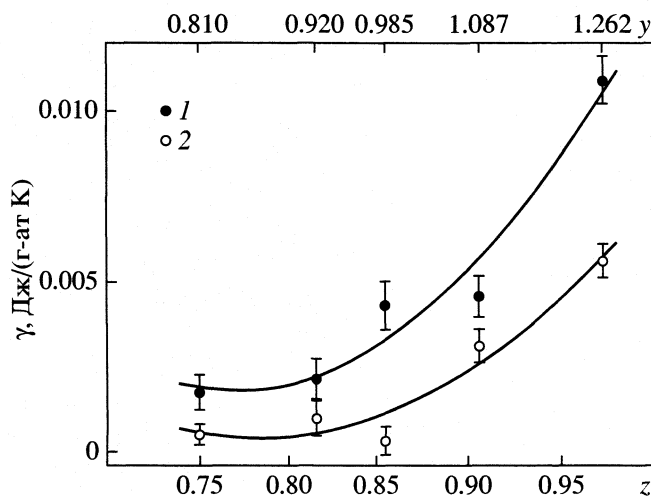


Рис. 4. Зависимости коэффициента γ от состава монооксида титана Ti_xO_z (TiO_y) в закаленном неупорядоченном (1) и отожженном упорядоченном (2) состояниях. Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных; $y = z/x$.

$\times 10^3$ кг/м³ и $k_T = 5.2 \times 10^{-12}$ м²/Н, получим $A_{mol} \approx 0.00085$ Дж/(моль К²) (или $A \sim 0.0005$ Дж/г-ат. К²). Значение A в общем случае на порядок меньше, чем коэффициент γ (см. таблицу), поэтому в первом приближении можно считать, что слагаемое γT в теплоемкости TiO_y может быть обусловлен поправкой $C_p - C_v$ только в малой части. С учетом этого более вероятно, что слагаемое γT представляет собой электронный вклад в теплоемкость.

По данным [11] для $TiO_{0.99}$ коэффициент $\gamma = (2.3 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ Дж/(моль К²) или $\sim 1.16 \times 10^{-3}$ Дж/г-ат. К² и по порядку величины согласуется с найденными значениями γ (таблица). Поэтому в первом приближении можно считать, что слагаемое γT соответствует, в основном, электронному вкладу в теплоемкость. На рис. 4 показаны зависимости коэффициента γ от состава монооксидов в неупорядоченном и упорядоченном состояниях. С ростом содержания кислорода коэффициент γ увеличивается, причем упорядочение понижает величину γ .

Таким образом, в результате проведенного исследования впервые найдены зависимости теплоемкости, энтальпии и энтропии от состава монооксида титана TiO_y и обнаружено заметное влияние структурного состояния на величину теплоемкости.

Установлено, что в интервале температур от 340 до 600 К зависимость теплоемкости хорошо описывается функцией, учитывающей дебаевский вклад и вклад электронной теплоемкости.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gusev A.I., Rempel A.A., Magerl A.J. Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides. Berlin-Heidelberg-N.Y.-L.: Springer, 2001. 608 p.
2. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 580 с.
3. Гусев А.И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 286 с.
4. Гусев А.И. // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 74. № 2. С. 96.
5. Ремпель А.А. Эффекты упорядочения в нестехиометрических фазах внедрения. Екатеринбург: Наука, 1992. 232 с.
6. Ремпель А.А. // Успехи физ. наук. Т. 166. № 1. С. 33.
7. Shomate C.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 2. P. 310.
8. Naylor B.F. // Ibid. 1946. V. 68. № 6. P. 1077.
9. Ефремова Р.И., Матизен Э.В. // Теплофизика высоких температур. 1982. Т. 20. № 2. С. 265.
10. Okaz A.M., Keesom P.H. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12B. № 11. P. 4917.
11. Березовский Г.А., Пауков И.Е. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 6. С. 1541.
12. Черняев В.С., Швейкин Г.П., Гельд П.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8. № 3. С. 459.
13. Валеева А.А., Ремпель А.А., Гусев А.И. // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 71. № 11. С. 675.
14. Валеева А.А., Ремпель А.А., Гусев А.И. // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 6. С. 716.
15. Ремпель А.А., Гусев А.И. // ФТТ. 2000. Т. 42. № 7. С. 1243.
16. Taylor A., Doyle N.J. // J. Appl. Crystallogr. 1971. V. 4. № 2. P. 103.
17. Павлов И.Е., Алямовский С.И., Швейкин Г.П. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13. № 8. С. 1451.
18. Taylor A., Doyle N.J. // J. Appl. Crystallogr. 1971. V. 4. № 2. P. 109.
19. Syano T., Goto T., Nakai J. et al. // J. Phys. Soc. Jap. 1974. V. 37. № 2. P. 442.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ФЕРРОЦЕНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

© 2002 г. М. С. Козлова, Н. В. Карякин, М. С. Шейман, В. Н. Ларина, А. С. Смирнов*

Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
*ООО "НИЛ-СИНОР"

Поступила в редакцию 18.12.2001 г.

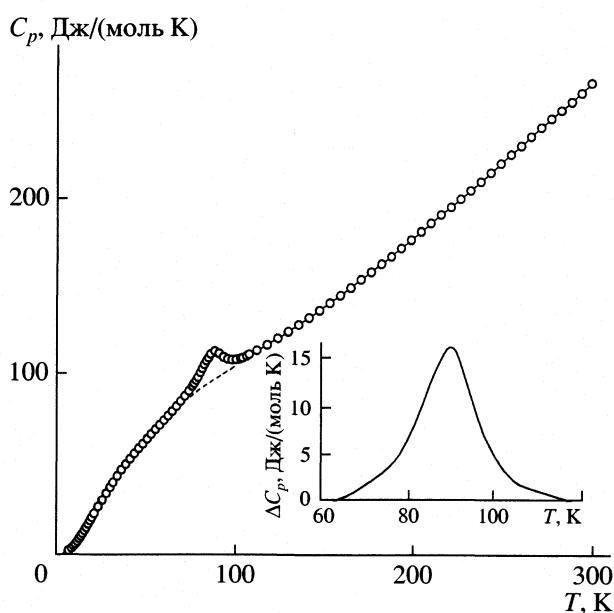
В адиабатическом вакуумном калориметре измерена теплоемкость ферроценилуксусной кислоты в области 5–302 К и рассчитаны ее термодинамические функции в кристаллическом состоянии в интервале 0–302 К. На кривой температурной зависимости теплоемкости ферроценилуксусной кислоты обнаружена аномалия в интервале 60–118 К, интерпретированная как λ -переход в твердом состоянии. Рассчитаны энтальпия и энтропия перехода. В изотермическом калориметре со стационарной бомбой определена энтальпия сгорания ферроценилуксусной кислоты. Рассчитаны стандартные термодинамические функции образования кристаллической ферроценилуксусной кислоты при 298.15 К.

В продолжение ранее начатых исследований по изучению термодинамических свойств производных ферроцена [1] настоящая работа посвящена изучению температурной зависимости теплоемкости ферроценилуксусной кислоты (ФУ) в области от 5 до 302 К и определению ее энтальпии сгорания.

Изученный образец вещества синтезирован по методике [2]. По данным элементного и ИК-спектроскопического анализа, содержание основного вещества в нем составляло не менее 99.0 мас. %. Для изучения температурной зависимости теплоемкости веществ использовали автоматизированную теплофизическую установку БКТ-3 – адиабатический вакуумный калориметр, сконструированный и изготовленный во ВНИИФТРИ (Москва). Все измерения управляются компьютерно-измерительной системой, включающей ЭВМ, аналого-цифровой и цифро-аналоговый преобразователи, а также коммутатор напряжений.

Калориметрическая ампула – тонкостенный сосуд из титана. Объем ампулы – 1.0 см³, масса – 1.5 г. Температура измеряется железородиевым термометром сопротивления ($R_0 \approx 100$ Ом). Разность температур между ампулой и адиабатической оболочкой контролируется четырехспайной медь-железохромелевой термопарой. Чувствительность термометрической схемы – 1×10^{-3} К, аналого-цифрового преобразователя – 0.1 мкВ. Быстродействие компьютерно-измерительной системы – 10 измерений в секунду. Энергетический эквивалент калориметра определяли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной газообразным гелием до давления 8.5 кПа. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от усредняющей кривой $C_p = f(T)$ во всей об-

ласти изученных температур не превышало 0.16%. Особенности конструкции калориметра, методика измерений и калибровки изложены в [3, 4]. Для проверки методики измерений была определена теплоемкость эталонной бензойной кислоты марки К-1 в области 5–340 К. Полученные результаты совпали со значениями теплоемкости эталонной бензойной кислоты [5] в пределах 2% и области 5–10 К, 0.5% между 10 и 40 К и 0.2–0.3% при более высоких температурах.



Температурная зависимость теплоемкости ферроценилуксусной кислоты, ΔC_p – разность экспериментальных и полученных интерполяцией значений теплоемкости.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости ферроценилуксусной кислоты, Дж/(моль К)

T, K	C _p	T, K	C _p	T, K	C _p	T, K	C _p	T, K	C _p
5.38	0.60	19.03	17.86	73.27	87.02	100.28	107.28	189.62	163.25
6.07	0.98	19.55	18.85	75.68	89.92	101.47	107.23	195.35	167.82
6.88	1.24	20.06	19.76	77.60	92.44	102.54	107.31	201.08	172.33
7.54	1.60	21.32	21.77	78.09	93.15	102.67	107.33	206.81	176.91
8.13	2.04	23.54	25.56	78.67	94.01	103.86	107.56	212.54	181.48
8.69	2.53	25.81	29.14	78.74	94.12	105.05	107.89	218.27	186.06
9.24	3.06	28.12	33.06	79.88	95.94	106.24	108.29	224.00	190.27
9.78	3.71	30.23	36.38	80.86	97.63	107.43	108.76	229.66	194.73
10.30	4.30	32.03	39.12	81.09	98.03	108.41	109.22	235.36	199.40
10.82	4.92	34.45	42.66	82.29	100.27	108.62	109.34	241.10	204.29
11.34	5.58	36.88	46.08	83.49	102.61	109.81	110.11	246.81	209.27
11.86	6.27	39.31	49.20	84.69	104.92	111.00	110.75	252.50	214.41
12.38	6.97	41.75	52.17	84.96	105.41	114.25	112.31	258.13	219.37
12.90	7.79	44.18	55.06	85.89	107.03	120.09	115.28	263.80	224.07
13.40	8.52	46.61	57.90	87.09	108.69	125.92	118.90	269.45	229.14
13.92	9.26	49.05	60.49	88.29	110.73	131.75	122.54	275.08	234.20
14.37	9.94	51.48	63.22	89.48	112.09	137.56	126.46	280.69	238.99
14.88	10.75	53.90	65.79	90.68	112.35	143.37	130.22	286.29	243.50
15.40	11.60	56.33	68.43	91.88	111.85	149.17	134.14	291.86	248.16
15.91	12.43	58.75	70.90	93.08	110.99	154.98	138.20	297.40	253.01
16.43	13.25	61.18	73.52	94.28	110.22	160.78	142.30	302.91	258.53
16.95	14.22	63.60	76.10	95.48	108.97	166.56	146.40		
17.47	15.14	66.02	78.63	96.68	108.24	172.35	150.78		
17.99	16.00	68.44	81.38	97.88	107.77	178.12	154.81		
18.50	16.96	70.85	84.21	99.08	107.46	183.87	159.21		

Навеску ФУ массой 0.4493 г ($M = 244.0731$ г/моль) помещали в ампулу в виде спрессованных кусочков. Теплоемкость этого количества вещества составляла ~40–80% от суммарной теплоемкости ампулы с веществом. Экспериментальные данные о теплоемкости ФУ (всего 121 точка) представлены в табл. 1 и на рисунке. На кривой температурной зависимости теплоемкости ФУ наблюдали аномалию в интервале 60–118 К, проявляющуюся в виде так называемого “горба” с максимумом при 90 К. Такой переход по классификации Мак-Каллафа [6] можно отнести к λ -переходу в твердом состоянии. По площади, заключенной между кривыми $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ с λ -переходом и соответствующими интерполяционными кривыми, рассчитали его энтальпию и энтропию: $\Delta_c H^\circ = 300 \pm 3$ Дж/моль, $\Delta_c S^\circ = 3.40 \pm 0.02$ Дж/(моль К).

Следует отметить, что аналогичные аномалии наблюдаются у некоторых других производных ферроцена и почти у всех дициклопентадиенильных соединений переходных металлов 3d-ряда [7]. Авторы [7] связывают природу этого перехода с возможной взаимной переориентацией цик-

лопентадиенильных колец при повышении температуры. Однако наличие λ -перехода у ФУ, имеющей объемный заместитель в кольце, делает указанную интерпретацию сомнительной. Для объяснения его одних калориметрических данных недостаточно.

Расчет энтальпии нагревания и абсолютной энтропии ФУ провели численным интегрированием сглаженных кривых $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$; функцию $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ вычислили по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Необходимые для этих расчетов данные о теплоемкости ФУ в области 0–5 К получили экстраполяцией по уравнению

$$C_p = nD(\Theta/T),$$

где $n = 3$, характеристическая температура Дебая $\Theta = 88.68$ К. С указанными параметрами это уравнение описывает экспериментальные значения теплоемкости кристаллической ФУ в интервале 5–15 К с погрешностью не более 0.5% (приняли, что и при более низких температурах точность та же). Результаты расчетов термодинамических

функций кристаллической ФУ, а также усредненные значения теплоемкости приведены в табл. 2.

По полученной величине абсолютной энтропии изученного вещества при 298.15 К, а также по данным об абсолютных энтропиях (Дж/(моль К)) графита (5.74 ± 0.13), кристаллического железа (27.15 ± 0.13), газообразного водорода (130.570 ± 0.033) и кислорода (205.037 ± 0.033) [8] вычислили стандартную энтропию образования кристаллической ФУ при 298.15 К:

$$\Delta_f S^\circ(298.15, \text{ФУ}, \text{к}) = -805.2 \pm 0.4 \text{ Дж/(моль К)}.$$

Энтальпию сгорания ФУ определяли с помощью калориметрической установки В-08 со стационарной бомбой [9]. Поджигание навесок производили путем разряда батареи конденсаторов на платиновую проволоку, соединенную с навеской хлопчатобумажной нитью, энергия сгорания которой 16736 Дж/г. Емкость батареи составляла 8000 мкФ, а ее начальное напряжение во всех опытах – 30 В. Подъем температуры в опытах измеряли платиновым термометром сопротивления ($R = 50 \text{ Ом}$), включенным в мостовую схему. Энергетический эквивалент калориметра ($14847 \pm 6 \text{ Дж/В}$) устанавливали по эталонной бензойной кислоте марки К-1 ($-\Delta_c U = 26460 \text{ Дж/г}$ при взвешивании на воздухе).

Кристаллическую ФУ сжигали в виде таблеток массой 0.3 г в тонкостенном кварцевом тигле, имеющем ряд отверстий на боковых стенках. Чтобы обеспечить необходимый подъем температуры в опыте и полноту сгорания образца, в тигель помещали таблетку бензойной кислоты соответствующей массы. Для сжигания применяли специально очищенный кислород (начальное давление $3 \times 10^6 \text{ Па}$) [10]. В каждом опыте газообразные продукты сгорания анализировали на содержание диоксида углерода, по количеству которого рассчитывали массу взятого для опыта вещества. Полноту сгорания определяли по отсутствию монооксида углерода в газообразных продуктах сгорания, путем пропускания их через специальные индикаторные трубки.

В пределах точности анализа ($6 \times 10^{-6} \text{ г}$) указанный оксид не был обнаружен. Кроме того, при визуальном осмотре внутренней поверхности бомбы после опытов никаких следов, указывающих на неполное сгорание вещества (например, темных пятен), не обнаруживалось. Для определения состава твердых продуктов сгорания использовали метод рентгенофазового анализа. Показано, что во всех опытах образуется в основном Fe_3O_4 с примесью (в среднем до 10 мас. %) Fe_2O_3 .

Результаты опытов по определению энтальпии сгорания представлены в табл. 3. Приняли, что процесс, протекающий в бомбе, описывается уравнением:

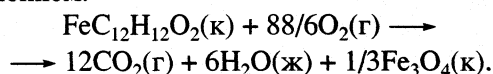


Таблица 2. Теплоемкость и стандартные термодинамические функции ферроценилуксусной кислоты

$T, \text{ К}$	C_p , Дж/(моль К)	$\frac{H^\circ(T) - H^\circ(0)}{T}$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$-G^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/(моль К)
Кристалл				
5	0.58	0.0005	0.1255	0.00014
10	3.93	0.0097	1.270	0.0030
15	10.94	0.0460	4.119	0.0158
20	19.69	0.1220	8.430	0.0466
25	27.83	0.2411	13.71	0.1018
30	36.04	0.4009	19.52	0.1846
35	43.47	0.5999	25.64	0.2975
40	50.04	0.8342	31.89	0.4413
45	56.02	1.100	38.13	0.6163
50	61.66	1.394	44.32	0.8225
55	66.97	1.715	50.45	1.059
60	72.27	2.063	56.50	1.327
65	77.54	2.438	62.50	1.624
70	83.20	2.840	68.45	1.952
75	89.15	3.270	74.39	2.309
80	96.17	3.733	80.35	2.696
85	105.41	4.236	86.45	3.113
90	112.29	4.783	92.70	3.560
95	109.40	5.340	98.72	4.039
100	107.33	5.880	104.3	4.547
105	107.82	6.417	109.5	5.081
110	110.15	6.961	114.6	5.642
115	112.67	7.518	119.5	6.227
120	115.24	8.088	124.4	6.837
130	121.48	9.271	133.8	8.128
140	128.01	10.52	143.1	9.513
150	134.73	11.83	152.1	10.99
160	141.72	13.21	161.1	12.56
170	149.08	14.67	169.9	14.21
180	156.58	16.20	178.6	15.95
190	164.08	17.80	187.3	17.78
200	171.58	19.48	195.9	19.70
210	179.24	21.23	204.4	21.70
220	187.14	23.06	212.9	23.79
230	195.03	24.97	221.4	25.96
240	203.37	26.96	229.9	28.21
250	212.04	29.04	238.4	30.56
260	220.98	31.21	246.9	32.98
270	229.75	33.46	255.4	35.49
273.15	232.43	34.19	258.1	36.30
280	238.19	35.80	263.9	38.09
290	246.63	38.22	272.4	40.77
298.15	253.87	40.26	279.3	43.02
300	255.60	40.73	280.9	43.54
302	257.51	41.25	282.6	44.10

Таблица 3. Результаты опытов по определению энтальпии сгорания ферроценилуксусной кислоты

m	Q	$q_{б.к.}$	q_H	q_{HNO_3}	$q_{Fe_2O_3}$	$-\Delta_c U$, Дж/г	$-\Delta_c U'$, кДж/моль
0.2714 ₅	36230.1	28929.1	32.1	14.7	4.2	26708.3	6518.8
0.2718	37712.0	30406.3	33.0	14.7	4.2	26688.2	6513.9
0.2919	34372.4	26515.2	36.8	19.9	4.5	26707.8	6518.7
0.3928	39912.6	29373.6	33.8	14.1	6.0	26693.2	6515.1
0.3263 ₄	40414.7	31658.9	39.3	13.5	5.0	26653.0	6505.3

Обозначения: m – масса сжигаемого вещества, г; Q – суммарное количество выделившейся энергии, Дж; $q_{б.к.}$, q_H , q_{HNO_3} , $q_{Fe_2O_3}$ – поправки на энергию сгорания бензойной кислоты, хлопчатобумажной нити, энергии образования водного раствора HNO_3 и кристаллического Fe_2O_3 соответственно, Дж; $\Delta_c U$ и $\Delta_c U'$ – энергия сгорания образца в условиях калориметрической бомбы, Дж/г и кДж/моль соответственно; среднее значение $-\Delta_c U' = 6514.3 \pm 4.9$ кДж/моль.

Так как в твердых продуктах сгорания кроме Fe_3O_4 присутствовал и Fe_2O_3 , то при расчете энтальпии сгорания ФУ учитывали соответствующие поправки на неполноту окисления исследуемого вещества [10], поправку Уошберна ($\pi = -0.0424\%$) и поправку на изменение числа молей газообразных реагентов реакции сгорания ($\Delta n = -2.67$ моль). Тогда стандартная энтальпия сгорания ФУ при 298.15 К:

$$\Delta_c H^\circ(298.15, \text{ФУ}, \text{к}) = -6518.3 \pm 4.9 \text{ кДж/моль.}$$

По величине стандартной энтальпии сгорания ФУ и литературным данным о стандартных энтальпиях образования газообразного CO_2 (-393.51 ± 0.13 кДж/моль), жидкой воды (-285.830 ± 0.040 кДж/моль) и кристаллического Fe_3O_4 (-1117.1 ± 2.1 кДж/моль) [8] вычислили стандартную энтальпию образования при 298.15 К кристаллической ФУ:

$$\Delta_f H^\circ(298.15, \text{ФУ}, \text{к}) = -291.2 \pm 4.9 \text{ кДж/моль.}$$

Учитывая величины стандартной энтальпии и энтропии образования при 298.15 К кристаллической ФУ по уравнению Гиббса–Гельмгольца вычислили ее стандартную функцию Гиббса образования при той же температуре:

$$\Delta_f G^\circ(298.15, \text{ФУ}, \text{к}) = -51.1 \pm 4.9 \text{ кДж/моль.}$$

Авторы выражают благодарность доценту кафедры физической химии Г.Н. Чернорукову за участие в измерениях теплоемкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Домрачева Л.Г., Карякин Н.В., Шейман М.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 9. С. 1668.
2. Graham P.J., Lindsey R.V., Parshall G.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 13. P. 3416.
3. Малышев В.М., Милнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибаккин В.Ф. // ТЭ. 1985. № 6. С. 195.
4. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
5. Рыбкин Н.Г., Орлова М.П., Баранюк А.К. и др. // Измер. техника. 1974. № 7. С. 29.
6. Физика и химия твердого состояния органических соединений / Под ред. Д. Фокса, М. Лейбса, А. Вайсбергера. М.: Мир, 1967. С. 738.
7. Рабинович И.Б., Нистратов В.П., Тельной В.И., Шейман М.С. Термодинамика металлоорганических соединений. Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 1995. С. 297.
8. Термические константы веществ. Справ. изд. / Под ред. В.П. Глушко. Вып. I–X. М.: ВИНТИ, 1965–1981.
9. Кирьянов К.В., Тельной В.И. // Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во ГУ, 1975. Вып. 4. С. 109.
10. Тельной В.И., Кирьянов К.В., Ермолаев В.И., Рабинович И.Б. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 5. С. 1088.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.182.2+536.423.4

КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ НА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЯДРАХ КОНДЕНСАЦИИ

© 2002 г. Е. Н. Рыбин

Государственное унитарное предприятие “Электростальское научно-производственное объединение
“Неорганика”, Электросталь, Московская область

E-mail: neorg@elsite.ru

Поступила в редакцию 25.09.2001 г.

Представлен расчет кинетики нуклеации на молекулярных ядрах конденсации. В нем учитывается, что нуклеация на молекулярных ядрах конденсации протекает параллельно со спонтанной нуклеацией и имеет с ней значительное сходство. Выведены формулы для скорости нуклеации и числа образующихся аэрозольных частиц. Ключевую роль в этих формулах играют разности между работами образования кластеров, содержащих и не содержащих молекулярные ядра конденсации.

Экспериментальным путем Я.И. Коган установил, что при конденсации пересыщенных паров некоторых малолетучих веществ, например диоктилсебагината, эффективными центрами нуклеации могут служить отдельные молекулы или атомы искусственно введенной активной примеси [1]. Они были названы молекулярными ядрами конденсации (МоЯК). На основе этого эффекта были разработаны чувствительные методы определения концентрации газовых примесей [2]. По некоторым примесям достигнут нижний предел определения концентрации $\sim 10^4$ молек./см³. В [3] сообщается о полном сосчитывании методом МоЯК атомов свинца в газовой среде при концентрации ~ 30 ат./см³.

Менее успешно развивалась теория МоЯК [4, 5]. Она не вышла за границы ориентировочных оценок основных количественных соотношений, определяющих границы наблюдения МоЯК. Согласно [4, 5] нуклеация на МоЯК протекает одновременно со спонтанной нуклеацией и наблюдение МоЯК возможно тогда, когда скорость нуклеации на них сравнима со скоростью спонтанной нуклеации или превышает ее. Для этого требуется, чтобы МоЯК прочно связывало несколько (g^0) молекул пара, а концентрация спонтанно образующихся агрегатов (кластеров) из g^0 молекул была не выше концентрации МоЯК ($2 \leq g^0 \leq 4$ [5]).

Так как в условиях эксперимента концентрацию МоЯК обычно варьируют в пределах от $\sim 10^4$ см⁻³ до $\sim 10^8$ см⁻³, то концентрация спонтанно образующихся кластеров из g^0 молекул должна быть не выше 10^4 – 10^8 см⁻³ при скорости нуклеации отличной от нуля. Этому требованию удовлетворяют вещества с низким равновесным давлением пара. Число молекул в критических зародышах таких ве-

ществ должно быть невелико (~ 10). Для образования устойчивых кластеров с МоЯК молекулы пара должны обладать функциональными химическими группами, способными обеспечивать прочную связь с МоЯК.

В настоящем сообщении излагается более полная теория МоЯК. Она связывает скорость нуклеации на МоЯК и число образующихся аэрозольных частиц¹ с энергетическими характеристиками кластеров и открывает возможность более глубокого и строгого подхода к интерпретации экспериментальных данных.

Скорость нуклеации на МоЯК

В основе расчетов лежит аналогия между нуклеацией на МоЯК и спонтанной нуклеацией. Общие основы единого подхода к теории гомогенной и гетерогенной нуклеации изложены в [6]. Основное внимание в [6] уделено термодинамике нуклеации. В настоящем сообщении данная аналогия используется для расчета кинетики нуклеации.

В теории спонтанной нуклеации пересыщенный пар рассматривается как система, состоящая из неассоциированных молекул и молекулярных агрегатов, содержащих разные числа молекул g от $g = 2$ до $g = G$, где G – значение g , несколько превышающее критическое g^* . Последнее служит границей, разделяющей агрегаты на две группы: с преобладающей вероятностью испарения ($g < g^*$) и преобладающей вероятностью роста ($g > g^*$). Скорость нуклеации равна числу сверхкритических агрегатов, образующихся в единицу времени в единице объема пара. Расчет скорости спонтанной нукле-

¹ Под числом частиц здесь подразумевается их число в 1 см³, т.е. так называемая “счетная” концентрация.

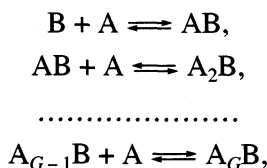
ации по методу Зельдовича–Френкеля [6] приводит к уравнению:

$$I = \left(\sum_{g=1}^G \frac{1}{b_g n_{ge}} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где b_g – частота присоединения молекул пара к агрегату из g молекул (g -кластеру), n_{ge} – равновесная концентрация g -кластеров. Величину n_{1e} в (1) принимают равной концентрации n_1 одиночных (неассоциированных) молекул пересыщенного пара. Уравнение (1) описывает скорость стационарной нуклеации. В стационарном режиме нуклеации концентрации g -кластеров (стационарные концентрации) n_{gs} равны:

$$n_{gs} = n_{ge} I \sum_{i=g}^G \frac{1}{b_i n_{ie}}. \quad (2)$$

Перейдем к нуклеации на МоЯК. Пусть наряду с пересыщенным паром, который мы обозначим буквой А, в газовой фазе присутствует в ничтожной концентрации примесь В (МоЯК). Нуклеацию на МоЯК можно представить в виде цепочки переходов



где А означает молекулу пара, В – молекулярное ядро конденсации, а A_iB – кластер, состоящий из МоЯК и i молекул А. Обозначим нижним индексом (g) величины, относящиеся к кластеру $A_{g-1}B$, а через $\tilde{I}$ – скорость нуклеации на МоЯК. По аналогии со спонтанной нуклеацией получаем:

$$\tilde{I} = \left(\sum_{g=1}^G \frac{1}{b_{(g)} n_{(g)e}} \right)^{-1}, \quad (3)$$

$$n_{(g)s} = n_{(g)e} \tilde{I} \sum_{i=g}^G \frac{1}{b_{(i)} n_{(i)e}}. \quad (4)$$

В (3) и (4) в качестве $n_{(1)e}$ используется концентрация $n_{(1)}$ свободных МоЯК, т.е. МоЯК, не вошедших в кластеры.

Для расчета фигурирующих в (1)–(4) равновесных концентраций воспользуемся квазихимическим подходом к равновесию между неассоциированными молекулами и кластерами [7, 8]. при таком подходе g - или (g)-кластеры рассматриваются как одна из компонент газовой смеси. Каждая компонента имеет свой химический потенциал μ , зависящий от концентрации. Обозначим через μ_i° химический потенциал i -го компонента при стан-

дартной концентрации n° и примем $n^\circ = 1 \text{ см}^{-3}$. С учетом того, что n_1 и $n_{(1)}$ обычно на много порядков меньше концентрации молекул газа при атмосферном давлении, возьмем приближение идеального газа для описания зависимости химического потенциала i -й компоненты μ_i от ее концентрации n_i . Тогда

$$\mu_i = \mu_i^\circ + kT \ln n_i, \quad (5)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Согласно термодинамической теории химического равновесия [9], равновесные концентрации кластеров равны:

$$n_{ge} = n_1^g \exp(-\Delta\mu_g^\circ/kT), \quad (6)$$

$$n_{(g)e} = n_{(1)} n_1^{g-1} \exp(-\Delta\mu_{(g)}^\circ/kT), \quad (7)$$

где $\Delta\mu_g^\circ = \mu_g^\circ - g\mu_1^\circ$, $\Delta\mu_{(g)}^\circ = \mu_{(g)}^\circ - \mu_{(1)}^\circ - (g-1)\mu_1^\circ$, а μ_g° , $\mu_{(g)}^\circ$, μ_1° и $\mu_{(1)}^\circ$ – химические потенциалы g - и (g)-кластеров, молекул пара и МоЯК при стандартных концентрациях. С помощью (6) можно преобразовать (7) в следующие выражения:

$$n_{(g)e} = \frac{n_{(1)} n_{ge}}{n_1} \exp\left(-\frac{\Psi_g}{kT}\right), \quad (8)$$

$$n_{(g)e} = n_{(1)} n_{g-1e} \exp(-\Psi'_g/kT), \quad g \geq 2, \quad (9)$$

$$\Psi_g = \Delta\mu_{(g)}^\circ - \Delta\mu_g^\circ, \quad \Psi'_g = \Delta\mu_{(g)}^\circ - \Delta\mu_{g-1}^\circ. \quad (10)$$

По своему физическому смыслу Ψ_g представляет работу замещения в g -кластере одной молекулы А на МоЯК, а Ψ'_g – работу переноса МоЯК из газовой фазы в $g-1$ -кластер. В обоих случаях предполагается, что изменению подвергается бесконечно большая система со стандартными концентрациями компонент и постоянными температурой и объемом. Каждая из величин Ψ_g и Ψ'_g может быть представлена в виде

$$\Psi = \Delta U^\circ - T\Delta S^\circ, \quad (11)$$

где ΔU° и ΔS° – изменения внутренней энергии и энтропии системы, взятые для перехода $A_g + B \rightarrow A_{g-1}B + A$ в случае Ψ_g или для перехода $A_{g-1} + B \rightarrow A_{g-1}B$ в случае Ψ'_g .

Формулу (6) можно записать в более привычном виде, заменив $\Delta\mu_g^\circ$ на изменение термодинамического потенциала Гиббса $\overline{\Delta G}_g$ при концентрациях компонент, равных концентрации молекул пара. Если μ_g^1 – химический потенциал g -кластера в состоянии с концентрацией n_1 , а μ_1 – химиче-

ский потенциал молекул пара, то $\overline{\Delta G}_g = \mu_g^1 - g\mu_1$ и, согласно (5)–(7).

$$n_{ge} = n_1 \exp(-\overline{\Delta G}_g/kT), \quad (12)$$

$$n_{(g)e} = n_{(1)} \exp\left(-\frac{\overline{\Delta G}_{(g)}}{kT}\right), \quad (12a)$$

где $\overline{\Delta G}_{(g)} = \mu_{(g)}^1 - \mu_{(1)}^1 - (g-1)\mu_1$.

В формулы (1) и (3) для скорости нуклеации входят концентрации n_1 и $n_{(1)}$ одиночных молекул пара и МоЯК. В теории спонтанной нуклеации обычно рассматривается случай, когда $\sum_{g=2}^G n_{ge} \ll n_1$ и, следовательно, общая концентрация n_A молекул пара близка к концентрации n_1 неассоциированных молекул: $n_A = \sum_{g=1}^G g n_{ge} \approx n_1$. При этом не имеет существенного значения, какая из величин n_A или n_1 входит в формулу для скорости нуклеации.

Иначе обстоит дело при нуклеации на МоЯК. Для примеси В, способной образовывать очень устойчивые кластеры с молекулами А, значения n_{ge} при некоторых $g > 1$ могут оказаться сравнимыми с $n_{(1)}$ или более высокими. В этом случае $n_{(1)}$ становится заметно меньше общей концентрации примеси n_B . Так как в эксперименте контролируется не $n_{(1)}$ а n_B , то формула (3) оказывается неудобной для практических расчетов. Чтобы связать скорость нуклеации на МоЯК с n_B , обратимся к условию нормировки:

$$\sum_{g=1}^G n_{(g)s} = n_B. \quad (13)$$

Подставив (4) в (13), получим:

$$\tilde{I} = n_B \left(\sum_{g=1}^G n_{(g)e} \sum_{i=g}^G \frac{1}{b_{(i)} n_{(i)e}} \right)^{-1} \quad (14)$$

или, после изменения порядка суммирования,

$$\tilde{I} = n_B \left(\sum_{g=1}^G \frac{1}{b_{(g)} n_{(g)e}} \sum_{i=1}^g n_{(i)e} \right)^{-1}. \quad (15)$$

В (14) и (15) входят n_B и отношения $n_{(g)e}/n_{(i)e}$, которые согласно (7)–(9) не зависят от $n_{(1)}$.

Число образующихся аэрозольных частиц и коэффициент проявления МоЯК

Основной характеристикой эффективности МоЯК является коэффициент проявления χ_0 , равный отношению счетной концентрации аэрозольных частиц $\tilde{n}$, образовавшихся на МоЯК, к концентрации молекул n_B введенной примеси: $\chi_0 = \tilde{n}/n_B$.

Для расчета χ_0 следует перейти от скорости нуклеации к числу аэрозольных частиц, образующихся в 1 см³ парогазовой смеси, т.е. к концентрации аэрозольных частиц.

Чтобы осуществить такой переход, нужно составить картину изменения скорости нуклеации во времени с момента начала нуклеации до момента ее прекращения. Прежде, чем решать эту задачу, рассмотрим некоторые характерные особенности условий экспериментального наблюдения МоЯК.

Выращивание аэрозольных частиц на МоЯК (“проявление” МоЯК) осуществляют в приборах для укрупнения ядер конденсации в непрерывном потоке – так называемых КУСТАх [1, 10]. В типовых приборах КУСТ пересыщение создают путем принудительного турбулентного смешения разнотемпературных потоков воздуха или газа. Относительно малый горячий поток предварительно насыщают паром предназначенного для конденсации малолетучего вещества. Смешение происходит на начальном участке сопла, в которое направляют оба потока. Образование достаточно однородной смеси происходит обычно за несколько миллисекунд. Дальнейшее движение смеси через сопло занимает десятки доли секунды. Картина спонтанной нуклеации в приборе КУСТ существенно зависит от режима его работы и физико-химических характеристик конденсирующегося вещества [11]. В одних случаях нуклеация происходит преимущественно в зоне смешения, в других – в объеме сопла за зоной смешения. Наконец, нуклеация может начинаться в зоне смешения и продолжаться в объеме сопла.

Второй случай (нуклеация в объеме сопла) наиболее прост для теоретического анализа. В этом случае время нуклеации (десятые доли секунды) значительно превосходит время релаксации зародышеобразования (оно может достигать нескольких миллисекунд) и нуклеация протекает в квазистационарном режиме. Скорость нуклеации в движущейся смеси относительно слабо изменяется со временем до тех пор, пока конденсации пара на стенках и на уже образовавшихся частицах или нагрев потока после выхода из охлаждаемого сопла не приведет к заметному уменьшению пересыщения. Все это позволяет с хорошим приближением рассматривать вместо реальной физической системы модельную систему, в которой температура, пересыщение и скорость спонтанной нуклеации остаются постоянными в течение времени τ , по истечении которого пересыщение начинает быстро убывать и скорость спонтанной нуклеации резко падает.

Дальнейший расчет нуклеации на МоЯК проведен для модельной системы указанного типа. Эффективное время нуклеации τ выбрано таким, чтобы концентрация спонтанно образующихся

аэрозольных частиц n в модельной системы была такой же, как в реальной системе. Первоначальную концентрацию аэрозольных частиц примем равной нулю. Так как образование аэрозольной частицы на МоЯК приводит к выходу МоЯК из процесса нуклеации, то увеличение концентрации образовавшихся на МоЯК аэрозольных частиц сопровождается эквивалентным уменьшением концентрации МоЯК, продолжающих участвовать в нуклеации. Следовательно,

$$\tilde{I} = \frac{d\tilde{n}}{dt} = -\frac{dn_B}{dt}, \quad (16)$$

где t – текущее время. Пусть $\tilde{I}_0$ и n_{B0} – скорость нуклеации на МоЯК и концентрация МоЯК в начальный момент времени соответственно. Так как мы полагаем, что на отрезке времени τ температура и пересыщение остаются постоянными, то

$$\tilde{I} = \tilde{I}_0 n_B / n_{B0}. \quad (17)$$

Из (16) и (17) следует:

$$\frac{dn_B}{dt} = -\frac{\tilde{I}_0}{n_{B0}} n_B = -\frac{n_B}{\tau_B}, \quad (18)$$

где $\tau_B = n_{B0} / \tilde{I}_0$ – время, необходимое для превращения всех МоЯК в аэрозольные частицы при условии, что нуклеация на МоЯК протекает с постоянной скоростью, равной $\tilde{I}_0$.

Проинтегрировав (18) по t в пределах от 0 до τ , получим:

$$\begin{aligned} n_B &= n_{B0} \exp(-\tau/\tau_B), \\ \tilde{n} &= n_{B0} - n_B = n_{B0} [1 - \exp(-\tau/\tau_B)]. \end{aligned} \quad (19)$$

В соответствии с принятыми нами допущениями $\tau = n/I$, где I – скорость спонтанной нуклеации в модельной системе. Подставив значение τ в (19), получим:

$$\tilde{n} = n_{B0} \left[1 - \exp\left(-\frac{n}{n_A} R_I\right) \right], \quad (20)$$

где $R_I = \tilde{I}_0 n_A / I n_{B0}$. Из (20) следует

$$\chi_0 = 1 - \exp\left(-\frac{n}{n_A} R_I\right). \quad (21)$$

Анализ экспериментальных данных по нуклеации на МоЯК предполагает детальные расчеты n_g , $n_{(g)}$, $b_{(g)}$ и I , $\tilde{I}$, $\tilde{n}$, χ_0 . Значения $b_{(g)}$ можно принять приблизительно равными b_g . Для расчета n_g и $n_{(g)}$ необходимы зависимости $\overline{\Delta G_g}$ и Ψ_g или Ψ'_g

от g . Зависимость $\overline{\Delta G_g}$ от g можно определить из экспериментальных данных по спонтанной нуклеации вещества, используемого для конденсации на МоЯК (“проявляющего” вещества). Эта задача решается с помощью эмпирической модели кластеров [12]. Что касается зависимостей Ψ_g и Ψ'_g от g , то они могут сильно изменяться с изменением химической природы МоЯК и проявляющего вещества, поэтому их следует моделировать применительно к конкретным типам МоЯК.

Такие расчеты дадут детальную количественную картину нуклеации на МоЯК. Сопоставление ее с экспериментом позволит составить более точное представление о природе МоЯК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коган Я.И. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161. № 2. С. 388.
2. Коган Я.И. // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. Вып. 10, 11. С. 1794.
3. Коган Я.И. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 197. № 1. С. 121.
4. Коган Я.И., Донецкая Л.Е., Павлов Л.Н., Рыбин Е.Н. // Там же. 1968. Т. 179. № 5. С. 1145.
5. Коган Я.И. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 2. С. 208.
6. Русанов А.И., Куни Ф.М., Шекин А.К. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 2. С. 309.
7. Френкель Я.И. // Собрание избранных трудов. Т. 3. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 358.
8. Куни Ф.М., Русанов А.И. // Теорет. и мат. физика. 1970. Т. 2. № 2. С. 265.
9. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 865.
10. Коган Я.И., Бурнашева З.А. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. Вып. 12. С. 2630.
11. Рыбин Е.Н. Исследование спонтанного зародышеобразования в пересыщенных парах: Дис. ... канд. хим. наук. М.: Физ.-хим. ин-т им. Л.Я. Карпова, 1973.
12. Рыбин Е.Н. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 301.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ОКИСЛЕНИИ СПИРТОВ C_2-C_4 И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРЯНОГО КАТАЛИЗАТОРА

© 2002 г. С. М. Самохвалова*, О. В. Водянкина*,
А. Н. Саланов**, В. Т. Якушко**, Л. Н. Курина*

*Томский государственный университет

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

Поступила в редакцию 20.11.2001 г.

С помощью растровой электронной микроскопии и весового метода изучена морфология и закономерности образования продуктов углеотложения на массивном серебряном катализаторе в процессах парциального окисления одноатомных спиртов C_2-C_4 и этиленгликоля. Показана взаимосвязь между строением, реакционной способностью исследованных спиртов и структурой формирующихся углеродсодержащих отложений.

Наиболее распространенной причиной изменения активности катализаторов (вплоть до ее полной потери) служит блокировка активных центров поверхности контакта вследствие отложения углеродсодержащих соединений. Имеющиеся по этому вопросу данные относятся в основном к процессам переработки углеводородов на окисдных и металлических катализаторах в бескислородных средах [1]. Закономерности образования продуктов углеотложения в условиях окислительного катализа в присутствии кислорода исследованы в меньшей степени. Это, вероятно, связано с мнением, что кислород должен препятствовать накоплению продуктов углеотложения на поверхности катализатора. В то же время в ряде работ [2–4] показано, что кислород непосредственно участвует в процессе углеотложения. При парциальном окислении метанола (а также других одноатомных спиртов) в формальдегид на нанесенных серебряных катализаторах наблюдалось снижение выхода целевого продукта за счет образования углеродсодержащих отложений [5, 6]. Однако морфология и структура продуктов углеотложения, определяющаяся природой используемого реагента (спирта) и условиями ведения процесса, не изучены.

Данная работа посвящена исследованию влияния температуры, строения и реакционной способности одноатомных спиртов C_2-C_4 и этиленгликоля на формирование продуктов углеотложения в процессах парциального окисления на массивном серебряном катализаторе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали образец серебряного катализатора, полученный электролизом расплава $AgNO_3$

по методике [7]. Первоначальные кристаллы серебра смешивали с органическим наполнителем в соотношении 3 : 1 с последующим отжигом при $650^\circ C$ в течение 3 ч. Динамику накопления углеродсодержащих отложений при окислении спиртов изучали на проточной каталитической установке с весами Мак-Бена, позволяющими фиксировать изменение массы катализатора непосредственно в ходе реакции с точностью до 0.1 мг [8]. Навеска катализатора составляла 100 мг. Образец катализатора обрабатывали реакционной смесью, содержащей кислород, азот, пары спирта и воды в течение 4 ч.

Исследование влияния температуры на процесс углеотложения проводили в интервале $450-600^\circ C$. На основании данных по выходу целевых продуктов (альдегидов и кетонов) [9, 10] для каждого спирта выбрали оптимальное массовое соотношение кислород/спирт в реакционной смеси: для этилового и изопропилового спиртов оно составило 0.50, *n*-бутилового и изобутилового – 0.60; этиленгликоля – 0.52. Объемная скорость подачи реакционной смеси 440–470 мл/мин.

Количество образовавшихся продуктов углеотложения (ПУ) определяли по формуле

$$c, \text{ мас. \%} = ((h_0 - h)/Rg) \times 100,$$

где $(h_0 - h)$ – изменение длины спирали, мм; R – чувствительность спирали (0.1591 мм/мг), g – навеска катализатора, мг.

Морфологию поверхности Ag-катализатора и продуктов углеотложения исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на автоэмиссионном высоковакуумном растровом электронном микроскопе BS-350 (TESLA) с энергией первичного электронного пучка 16 кВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведено исследование углеотложения, сопровождающего процессы парциального окисления этилового, изопропилового, *n*-бутилового, изобутилового спиртов и этиленгликоля в интервале 450–600°C. Выбор температурного интервала обусловлен условиями протекания основных процессов. Известно, что в выбранных условиях при окислении нормальных спиртов образуются соответствующие альдегиды, изоспиртов – кетоны [9], а этиленгликоль окисляется до глиоксала [10].

Влияние структуры исходного спирта и температуры процесса на особенности формирования ПУ исследовано с помощью метода РЭМ. На поверхности исходного образца серебряного катализатора (рис. 1а) находятся частицы удлиненной формы диаметром 5–7 мкм и длиной 40–60 мкм. Поверхность частиц гладкая, хорошо округленная по краям.

Обработка катализатора реакционной смесью в условиях максимального выхода карбонильных соединений (550°C) приводит к образованию углеродсодержащих отложений, морфология кото-

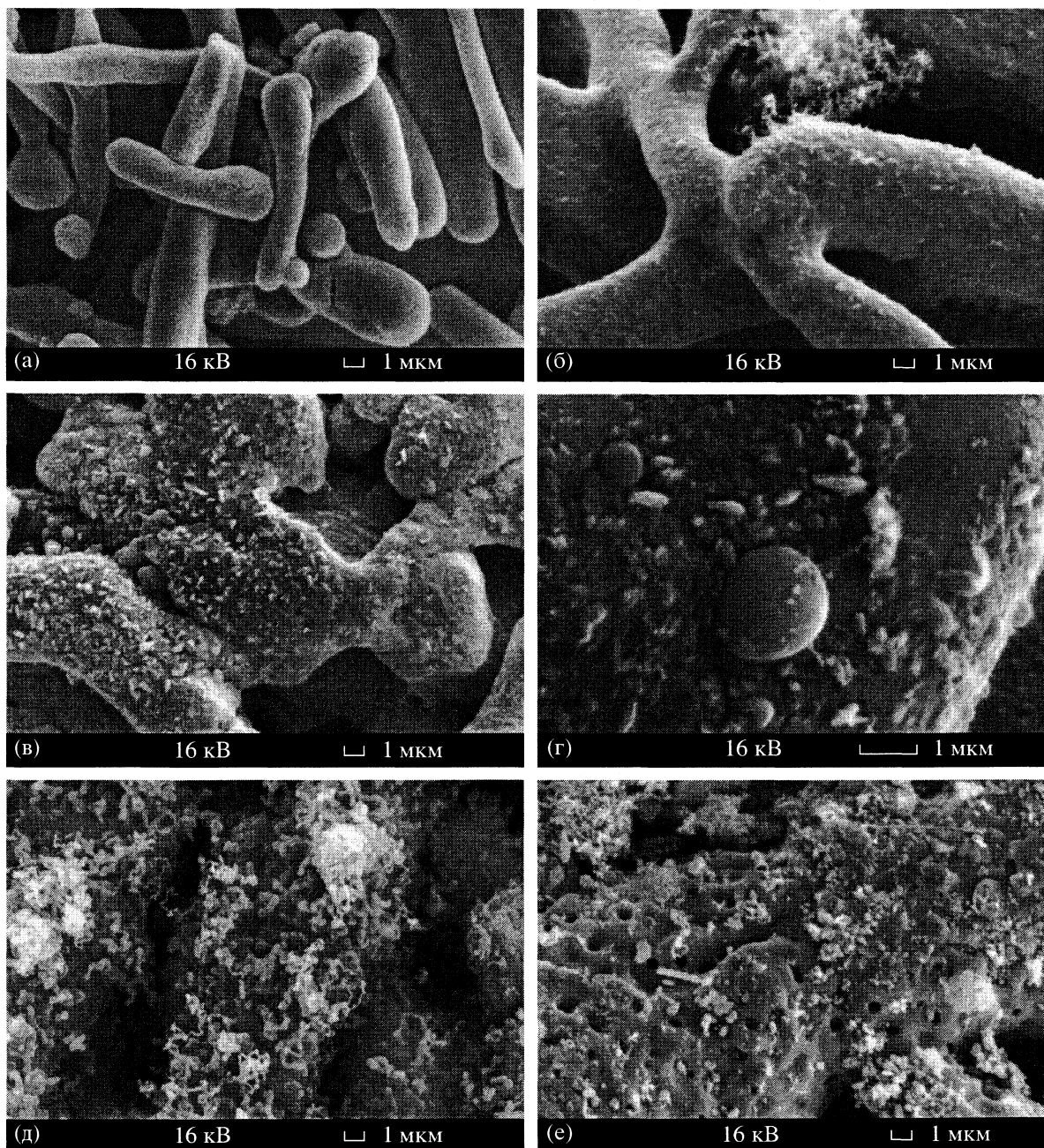


Рис. 1. Морфология поверхности массивных серебряных катализаторов; а – исходный образец; б – е – образцы, обработанные реакционной смесью, содержащей этанол (б), *n*-бутанол (в, г) и этиленгликоль (д, е), при 550 (б, в, д, е) и 600°C (г).

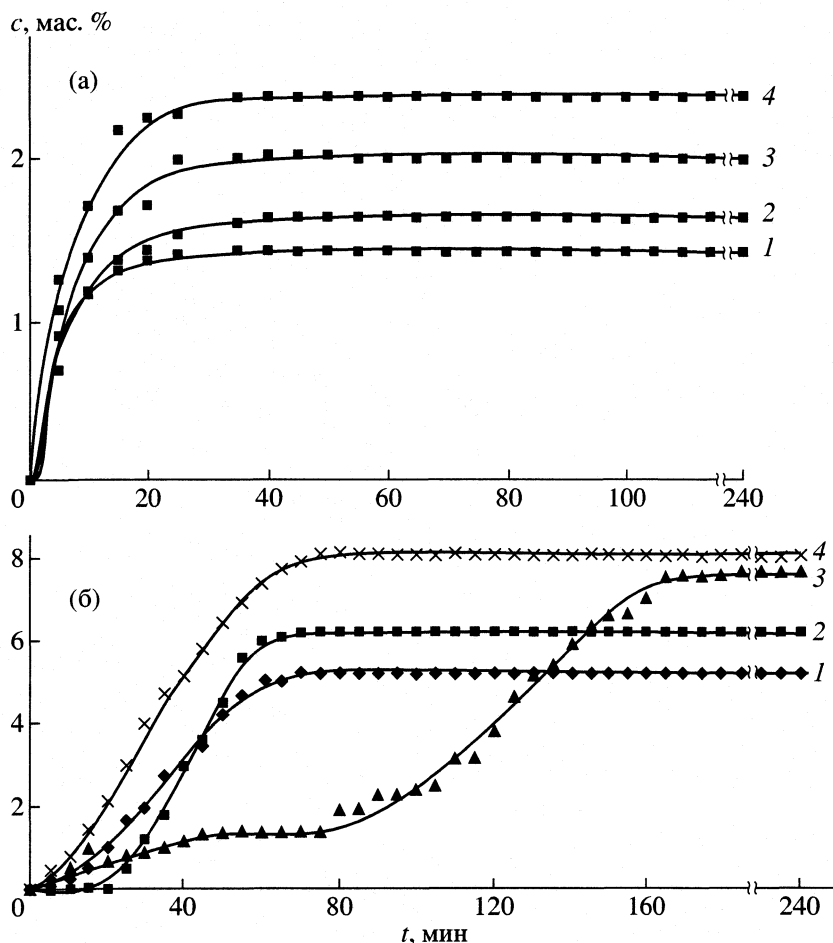


Рис. 2. Кривые накопления продуктов углеотложения при окислении изопропанола (а) и этиленгликоля (б) при 450 (1), 500 (2), 550 (3) и 600°C (4).

рых зависит от природы используемого спирта. Так, при окислении этанола образуются углеродсодержащие отложения в виде рыхлого пористого слоя (рис. 1б). Тщательный анализ морфологии полученных ПУ позволил выявить тонкие сплетенные между собой нитевидные структуры. По-видимому, углеродсодержащий слой сформирован из беспорядочно переплетенных волокон. При обработке *n*-бутиловым спиртом на фоне углеродсодержащего покрытия (подобного описанному выше) выделяются отдельные частицы продуктов углеотложения размером 0.5–0.6 мкм (рис. 1в). С повышением температуры до 600°C размеры образующихся кристаллитов ПУ увеличиваются до 0.6–0.7 мкм (рис. 1г). Окисление этиленгликоля при 550°C сопровождается, согласно данным РЭМ (рис. 1д), образованием углеродсодержащих отложений, представляющих собой беспорядочно переплетенные волокна диаметром от 0.3 до 0.5 мкм и длиной 2–10 мкм.

Ранее [5] при исследовании процесса парциального окисления метанола в формальдегид на нанесенных Ag-катализаторах было показано, что в на-

чальные моменты времени происходит образование нитевидных структур с размерами $\approx 200\text{--}300\text{ \AA}$, исчезающих при дальнейшей обработке катализатора реакционной смесью с образованием поликристаллических слоев ПУ. Авторы связывают появление нитевидной формы с возникновением на поверхности нанесенного пемзосеребряного катализатора под воздействием реакционной среды восстановленных частиц серебра, с участием которых формируются нити. С другой стороны, нельзя исключить появления нитевидной формы углеродсодержащих продуктов в результате взаимодействия реакционной среды с железом, примеси которого всегда присутствуют в составе пемзы. Также не ясно, почему на сильно зауглероженных образцах не обнаружено нитевидной формы ПУ. Таким образом, роль носителя и активного компонента в процессе углеотложения при окислении спиртов не установлена.

В данной работе исследования проводили на массивном Ag-катализаторе, что позволяет исключить влияние носителя на происходящие процессы. Появление углеродсодержащих волокон

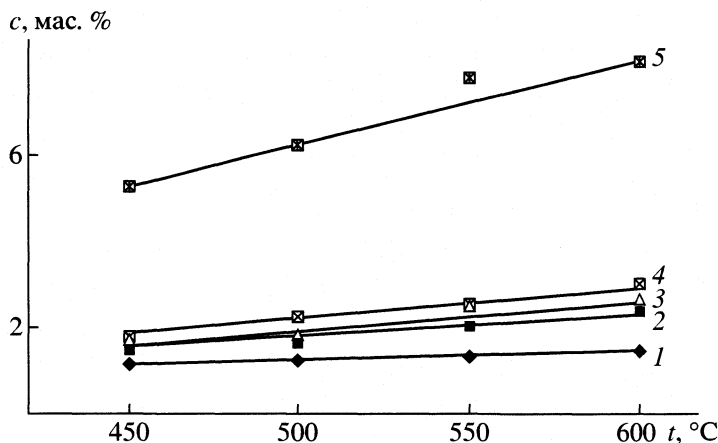


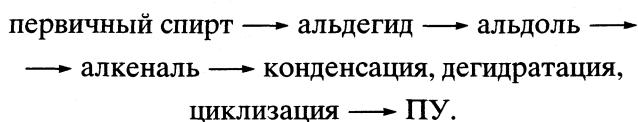
Рис. 3. Влияние температуры на углеотложение при парциальном окислении этанола (1), изопропанола (2), *n*-бутанола (3), изобутанола (4) и этиленгликоля (5).

на поверхности серебра в процессе окисления этиленгликоля может быть связано с наличием двух функциональных групп в молекуле глиоксала и его склонностью при поликонденсации образовывать макромолекулы сетчатой структуры. Поэтому толщина и длина образующихся углеродсодержащих нитей существенно превышают размеры нитевидных ПУ, наблюдавшихся авторами [5] при парциальном окислении метанола, а также размеры волокон, обнаруженные в настоящей работе при окислении одноатомных спиртов. Таким образом, природа спирта оказывает существенное влияние на морфологию ПУ, увеличение молекулярной массы одноатомных спиртов приводит к упорядочиванию структуры углеродсодержащих отложений с формированием кристаллических частиц наряду с пористым слоем.

Процесс образования продуктов углеотложения на поверхности Ag-катализатора при парциальном окислении всех изученных одноатомных спиртов носит аналогичный характер. Анализ полученных зависимостей (рис. 2а) показывает, что интенсивность углеотложения быстро падает со временем в изученном интервале температур. Значительное накопление ПУ наблюдается лишь на начальном этапе реакции (10–15 мин), но затем скорость углеотложения резко уменьшается и падает до нуля (40–45 мин). Этот факт можно объяснить формированием слоя ПУ, покрывающего всю поверхность металла и препятствующего проникновению молекул спирта к активным центрам поверхности катализатора. Поскольку соотношение кислород/спирт определяется условиями реакции парциального окисления, то полная регенерация поверхности зауглероженного катализатора непосредственно в ходе каталитического процесса невозможна.

Повышение температуры процесса парциального окисления алифатических спиртов от 450 до 600°C приводит к плавному, непрерывному росту

скорости образования продуктов углеотложения (рис. 3). Согласно результатам исследования разложения спиртов на Cu-содержащем катализаторе [11], механизм углеотложения при температурах ниже 600°C связан с поликонденсацией предварительно образующихся альдегидов и кетонов. Логично предположить, что в данном случае при окислении спиртов на Ag-катализаторе основными углеобразующими агентами также являются целевые продукты реакции – альдегиды и кетоны. Они способны конденсироваться и дегидрироваться на активных центрах поверхности, превращаясь в конечном итоге в ПУ [12]. Схематично процесс образования углеродсодержащих соединений можно представить следующим образом:



Повышение температуры окисления спиртов C_2 – C_4 до 600°C сопровождается линейным ростом концентрации ПУ на поверхности серебряного катализатора (рис. 3). При этом селективность образования соответствующих альдегидов и кетонов проходит через максимум при 550°C [9, 10], что связано с дальнейшим окислением и термическим разложением образующихся карбонильных соединений. Повышение температуры до 580–600°C приводит к увеличению скорости реакций дегидратации одноатомных спиртов с образованием непредельных соединений. Согласно анализу газообразных продуктов, выход непредельных соединений при 600°C составляет 6% для этанола, 8% – для изопропанола, 8–9% – для бутанолов нормального и изостроения.

Доля реакций дегидратации возрастает как с ростом температуры, так и с усложнением молекулы исходного спирта. Рост выхода непредельных соединений в ряду спиртов (первичный, вторичный, третичный) связан с их строением.

По данным [13], замещение атома водорода у α -углерода на метильный радикал ослабляет прочность связи R–ОН, разрывающейся при дегидратации. Если у первичных спиртов энергия связи R–ОН составляет 100 ккал/моль, то у *втор*-бутанола – 67.6 ккал/моль.

Известно [14], что ненасыщенные углеводороды по сравнению с альдегидами и кетонами обладают большей склонностью к образованию ПУ и могут принимать активное участие в общих последовательных превращениях наряду с карбонильными соединениями, тем самым способствуя увеличению концентрации ПУ при повышенных температурах. Сопоставление морфологических особенностей образующихся ПУ на поверхности серебра и состава продуктов превращения одноатомных спиртов позволяет предположить, что за формирование окристаллизованных частиц, выделяющихся на поверхности пористого слоя ПУ, ответственны непредельные соединения, выход которых возрастает при повышении температуры основного процесса.

В случае окисления этиленгликоля характер процесса углеотложения, приводящий к дезактивации серебряного катализатора изменяется. При 500°C в начальные моменты времени на кривой накопления ПУ (рис. 2б) обнаружен индукционный период, который при повышении температуры до 600°C исчезает. Эти изменения согласуются с данными [15]. На поверхности катализатора методом РЭМ обнаружено появление “дыр”, образование которых авторы связывают с зарождением оксиглеродных структур в объеме Ag-катализатора. Развитие этих структур приводит к их выходу на поверхность, где под действием кислорода реакционной смеси они легко сгорают с образованием каналов, пронизывающих кристаллы серебра (рис. 1е). Наиболее интенсивное образование дыр наблюдается при 550°C, т.е. наличие индукционного периода на кинетических кривых угленакопления можно связать с процессом дырообразования. Следует отметить, что при окислении этиленгликоля на серебре в изученных условиях не образуется непредельных соединений и не происходит образования окристаллизованных частиц. Это может служить дополнительным доказательством участия олефинов в углеотложении при парциальном окислении одноатомных спиртов в условиях повышенных температур.

Как показывают полученные результаты, интенсивность побочного процесса образования продуктов углеотложения при парциальном окислении спиртов до альдегидов и кетонов увеличивается в ряду: C_2H_5OH , *изо*- C_3H_7OH , *н*- C_4H_9OH , *изо*- C_4H_9OH , $(CH_2OH)_2$. Так, максимальное количество углеродсодержащих отложений при окислении этилового спирта при 600°C составляет 1.47 мас. %, в то время, как для *изо*- C_4H_9OH – 3.00 мас. % при той же температуре (рис. 3). Резкое увеличение количества ПУ при парциальном окислении этиленгликоля по сравнению с одно-

атомными спиртами в изученном интервале температур можно объяснить повышенной реакционной способностью как самого спирта, так и продукта его окисления (глиоксаля) за счет наличия в его молекуле двух функциональных групп.

Таким образом, проведенные исследования показали, что основной формой продуктов углеотложения, образующихся при парциальном окислении одноатомных спиртов и этиленгликоля, являются углеродсодержащие нити, размеры которых зависят от природы реагирующего спирта. Повышение температуры приводит к появлению второго мономера – непредельных соединений, в результате полимеризации и циклизации которых наблюдается появление окристаллизованных частиц ПУ на поверхности катализатора. Увеличение молекулярной массы и степени разветвленности углеводородного скелета в молекуле исходного спирта приводит к интенсификации углеотложения.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой научной программы “Фундаментальные исследования высшей школы в области естественных и гуманитарных наук. Университеты России” (код проекта № 015.05.01.008) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32429).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 207 с.
2. Лисовский А.Е. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1983. 50 с.
3. Vodyankina O.V., Kurina L.N., Boronin A.I. et al. // J. Mol. Catal. 2000. V. 158. № 1. P. 381.
4. Кузнецова О.Г., Курина Л.Н., Петрова Н.И. и др. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 7. С. 1659.
5. Кузнецова О.Г., Барбашин А.Я., Куклина Н.В. и др. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 4. С. 583.
6. Воронцова Н.В., Курина Л.Н., Иванова О.Г. // Там же. 1975. Т. 16. № 6. С. 535.
7. Ивановский Л.Е., Розанов И.Г., Зотин И.В. и др. // Расплавы. 1997. С. 51.
8. Курина Л.Н., Петров Л.А., Галанов С.И. и др. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 2. С. 359.
9. Курина Л.Н., Морозов В.П., Плакидкин А.А. // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 1. С. 205.
10. Водянкина О.В., Курина Л.Н., Петров Л.А. и др. // Хим. пром-сть. 1997. № 12. С. 16.
11. Руденко А.П. // Совр. проблемы физ. химии. М.: Изд-во МГУ, 1968. Т. 3. С. 263–333.
12. Хьюз Р. Дезактивация катализаторов. М.: Химия, 1983. 280 с.
13. Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 67.
14. Буянов Р.А. Закоксование и регенерация катализаторов дегидрирования при получении мономеров СК. Новосибирск: Наука, 1968. 64 с.
15. Vodyankina O.V., Kurina L.N., Boronin A.I. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2000. V. 130B. P. 1775.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

РОЛЬ ПРОДУКТОВ УГЛЕОТЛОЖЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ГЛИОКСАЛЬ НА МЕДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2002 г. А. А. Князева*, О. В. Водянкина*, Л. Н. Курина*, А. Н. Саланов**, В. Т. Якушко**

*Томский государственный университет

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

Поступила в редакцию 20.11.2000 г.

Методами растровой электронной микроскопии, термографического и элементного анализа показано, что в зависимости от содержания кислорода в реакционной смеси на поверхности меди происходит образование двух различных форм продуктов углеотложения: графитоподобной пленки и оксиглеродных волокон. Методом температурно-программируемой реакции изучено взаимодействие этиленгликоля с поверхностью медных катализаторов, обработанных в реакционных средах различного состава. Установлено, что образование графитоподобных структур наблюдается на неокисленных участках меди и приводит к блокировке активных центров поверхности катализатора; под действием кислородсодержащей реакционной среды происходит образование второй формы продуктов углеотложения – углеродсодержащих волокон, рост которых сопровождается выносом высокодисперсных кристаллитов меди, интенсифицирующих процесс синтеза глиоксала.

При обработке реакционной смесью катализаторы изменяют свои объемные и поверхностные свойства, что может играть как положительную, так и отрицательную роль в каталитическом процессе [1, 2]. В процессе окисления этиленгликоля в глиоксаль при длительном воздействии реакционной среды на поверхности меди наблюдается образование продуктов углеотложения (ПУ), отличающихся по химическому составу и морфологии [3]. Исследование взаимодействия этиленгликоля с поверхностью зауглероженной меди позволит выявить роль ПУ в каталитическом процессе. В работе изучено взаимодействие этиленгликоля (ЭГ) с поверхностью медных катализаторов, зауглероженных в различных условиях, с использованием метода температурно-программируемой реакции (ТПР).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованы образцы массивного медного катализатора. Поверхность исходного образца представляет собой сложную структуру, состоящую из кристаллитов размерами от 5 до 20 мкм (рис. 1а). Образование такой структуры связано со способом приготовления образцов, получааемых электролизом по методике [4]. Для изучения роли образующихся продуктов углеотложения образцы медного катализатора обработаны реакционной средой различного состава. Первый образец обработан при 873 К в течение 4 ч смесью $N_2/ЭГ$ состава 10/1 в отсутствие кислорода. Второй образец обработан в условиях реакции парци-

ального окисления этиленгликоля [5] реакционной смесью состава $N_2/O_2/ЭГ/H_2O = 10/0.5/1/2.3$.

Взаимодействие этиленгликоля с поверхностью обработанных при тех же параметрах образцов 1 и 2 изучено с помощью метода ТПР. Предварительно для очистки поверхности катализаторов от слабо адсорбированных воды и газов проведена тренировка образцов в потоке очищенного газа-носителя (He) при повышении температуры от 293 до 873 К. Исследования проведены на проточной термодесорбционной установке с хроматографическим анализом продуктов ТПР по методике [6] при размораживании из ловушки с жидким азотом. Адсорбция этиленгликоля проведена при 453 К, скорость нагрева катализатора 12 К/мин, ТПР-спектр получен при изменении температуры от 293 до 873 К.

Морфология ПУ изучена методами термогравиметрического анализа (ТГА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). ТГА проведен на дериватографе Q-1500 в интервале температур 293–1273 К, скорость нагрева составляла 10 К/мин, чувствительность: ТГ–200 мг, ДТА–1/5, ДТГ–1/10. В качестве эталона использован $\alpha-Al_2O_3$. Исследования методом РЭМ проведены на автоэмиссионном высоковакуумном растровом электронном микроскопе BS-350 (TESLA) с энергией первичного электронного пучка 16 кВ. Образцы крепили на держатель с помощью серебряного клея и покрывали золотой пленкой толщиной $\approx 100 \text{ \AA}$, чтобы исключить эффект зарядки поверхности и улучшить контраст изображения поверхности образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом РЭМ обнаружено две формы ПУ, формирующихся на поверхности медного катализатора под воздействием реакционной среды различного состава (рис. 1б, в). В результате обработки этиленгликолем в среде азота поверхность катализатора покрывается пленкой углеродсодержащих продуктов толщиной ~ 0.1 мкм, повторяющей поверхностные особенности исходного

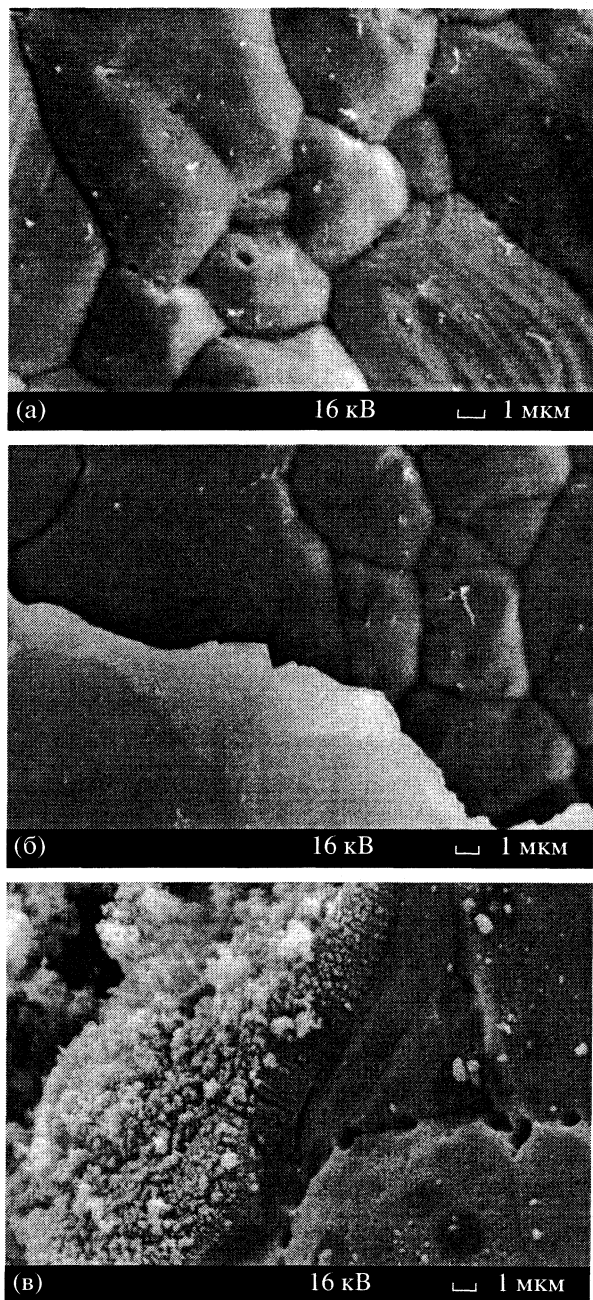


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности исходного Cu-катализатора (а) и обработанного смесью $N_2/ЭГ = 10/1$ (б) и $N_2/O_2/ЭГ/H_2O = 10/1/1/2.3$ (в) при 873 К в течение 4 ч.

образца (рис. 1б). Выгорание этой формы ПУ на кривых ДТА характеризуется узким экзопиком с $T_{\max} = 723$ К с явно выраженным плечом при $T = 753$ К (рис. 2а). Увеличение содержания кислорода в реакционной смеси приводит к уменьшению интенсивности и расширению экзопика с $T_{\max} = 723$ К в сторону более низких температур выгорания, а также исчезновению высокотемпературного плеча (рис. 2б, в).

Введение кислорода в реакционную смесь приводит к изменению структуры и состава ПУ: происходит значительное уменьшение количества углерода при практически постоянном содержании водорода (таблица). При этом на кривых ДТА наблюдается расширение экзопика выгорания (рис. 2).

Электронно-микроскопическим методом показано, что на поверхности образца медного катализатора, обработанного смесью состава $N_2/O_2/ЭГ/H_2O = 10/0.5/1/2.3$, образуется иная форма углеродных отложений, представляющая собой плотный часто-

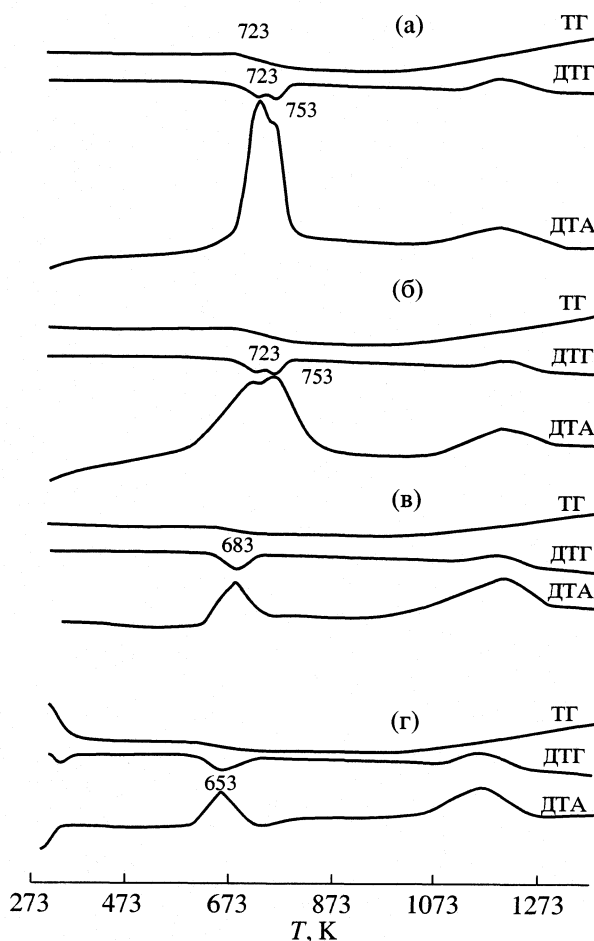


Рис. 2. Термографический анализ ПУ, полученных при варьировании содержания кислорода в реакционной смеси. Условия экспериментов: $T = 873$ К, $N_2/ЭГ = 4.0$, $c_{ЭГ} = 60\%$; $O_2/ЭГ = 0.0$ (а), 0.2 (б), 0.4 (в), 0.5 (г).

Изменение элементного состава продуктов углеотложения, образующихся при обработке медного катализатора смесями $N_2/O_2/ЭГ/H_2O$ с различным содержанием кислорода

$O_2/ЭГ$	C/H	$O_2/ЭГ$	C/H
0.1	5.07	0.4	3.26
0.2	4.22	0.5	2.26
0.3	3.98	0.6	1.87

кол волокон диаметром ~ 0.1 мкм и длиной 1–3 мкм (рис. 1в). На искривленных участках частиц меди часток кол волокон имеет естественные разломы. Видно, что волокна имеют сложную морфологию, а концы нитей заканчиваются другим структурным образованием, по-видимому, кристаллитами меди. Кристаллиты, располагающиеся на концах углеродных волокон, состоят из агломерата мелких частиц размерами ~ 0.1 мкм, т.е. обладают повышенной дисперсностью. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [3], элементный состав кристаллитов приближается к Cu_2O . Таким образом, рост волокон сопровождается развитием поверхности медного катализатора и выносом высокодисперсных кристаллитов состава Cu/Cu_2O , что может приводить к изменению каталитической активности катализатора в процессе окисления этиленгликоля.

Для доказательства этого предположения были проведены серии экспериментов методом ТПР. На рис. 3 представлен ТПД-спектр взаимодействия этиленгликоля с поверхностью образца 1, об-

работанного в среде $N_2/ЭГ$, который содержит пик с $T_{max} = 493$ К, соответствующий, согласно хроматографическим данным, десорбции этиленгликоля в интервале температур от 333 до 583 К (рис. 3а). Согласно [7], при взаимодействии ЭГ с поверхностью неокисленного медного катализатора образование глиоксала происходит по маршруту дегидрирования. В данном случае превращения этиленгликоля в глиоксаль или другие продукты реакции не происходит вследствие блокировки активных центров поверхности образца тонкой пленкой продуктов углеотложения (рис. 1б).

Спектр ТПР, полученный при адсорбции этиленгликоля ($T_{адс} = 453$ К) на поверхности зауглероженного медного образца 2, полученного в условиях кислородсодержащей реакционной среды, содержит четыре пика с $T_{max} = 493, 603, 683$ и 753 К (рис. 3б). Согласно данным хроматографического анализа, в области $453–823$ К с поверхности десорбируются этиленгликоль, вода, глиоксаль, формальдегид и CO_2 (рис. 3б). Характер ТПР спектра соответствует ранее полученным данным о взаимодействии этиленгликоля с окисленной поверхностью меди [7]. Однако наблюдается увеличение всех десорбционных пиков и количества выделяющихся продуктов десорбции соответственно.

Согласно данным РЭМ, воздействие кислородсодержащей реакционной среды приводит к диспергированию изначально хорошо окристаллизованной поверхности Cu -образца с образованием высокодисперсного состояния металла на концах углеродсодержащих волокон (рис. 1а и в соответственно). В работе [8] при изучении воздействия окислительно-восстановительной среды различного состава на состояние меди в Cu -содержащих катализаторах процессов синтеза метанола и гидрирования карбонильных соединений также отмечено появление высокодисперсного состояния. С использованием данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что в исходном катализаторе средние размеры частиц меди составляли 60–90 нм, тогда как после воздействия реакционной смеси размер частиц уменьшился до 2.1 нм. Авторы связали наблюдаемый эффект с процессами перехода меди из одного валентного состояния в другое под воздействием окислительно-восстановительной реакционной смеси.

Длительное существование высокодисперсного состояния поверхности Cu -катализатора в условиях высокой температуры ведения исследуемого процесса окисления этиленгликоля (873 К) без рекристаллизации возможно за счет стабилизации продуктами углеотложения. Поскольку процесс превращения этиленгликоля реализуется как на неокисленных, так и на покрытых кислородом участках поверхности катализатора, увеличение дисперсности поверхности приводит к

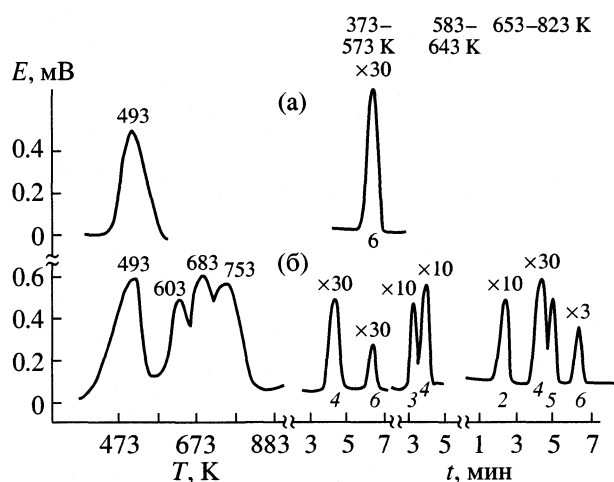


Рис. 3. Спектры температурно-программированной десорбции и хроматографический анализ продуктов десорбции этиленгликоля с поверхности медных катализаторов, предварительно обработанных смесью $N_2/ЭГ = 10/1$ (а) и $N_2/O_2/ЭГ/H_2O = 10/0.5/1/2.3$ (б) при 873 К в течение 4 ч. Температура адсорбции этиленгликоля 453 К; 1 – водород (на рисунке не приведен), 2 – CO_2 , 3 – формальдегид, 4 – вода, 5 – глиоксаль, 6 – этиленгликоль.

увеличению степени превращения этиленгликоля в продукты реакции.

Таким образом, под воздействием кислородсодержащей реакционной среды поверхность катализатора диспергируется, и с поверхности углеродсодержащими волокнами выносятся высокодисперсные кристаллиты меди. Вероятно, процесс превращения этиленгликоля реализуется на этих кристаллитах, обладающих повышенной дисперсностью и, следовательно, высокодефектной структурой, которая интенсифицирует каталитическое окисление этиленгликоля в глиоксаль.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой научной программы “Фундаментальные исследования высшей школы в области естественных и гуманитарных наук. Университеты России” (код проекта № 015.05.01.008) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32429).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. Новосибирск: ИК СО РАН, 1988. 302 с.
2. Грязнов В.М. Катализ благородными металлами. М.: Наука, 1989. 224 с.
3. Vodyankina O.V., Kurina L.N., Boronin A.I. et al. // J. Mol. Catal. 2000. V. 158. № 1. P. 381.
4. Анциферов В.Н., Камелин В.В., Кичигин В.И. и др. Научные и технологические основы получения высокопористых ячеистых материалов. Пермь: ПГТУ, 1997. С. 187.
5. Водянкина О.В., Курина Л.Н., Петров Л.А. и др. // Хим. пром-сть. 1997. № 12. С. 802.
6. Водянкина О.В., Курина Л.Н., Судакова Н.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 521.
7. Князева А.А., Водянкина О.В., Курина Л.Н. // Там же. 2001. Т. 75. № 6. С. 974.
8. Телегина И.С., Субботин А.Н., Ткаченко О.П. и др. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 2. С. 294.

РАСЧЕТ МИНИМАЛЬНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ГИДРОКСИДОВ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ

© 2002 г. В. П. Святохина, О. Ю. Исаева, С. В. Пестриков, Н. Н. Красногорская

Уфимский государственный авиационный технический университет

E-mail: bjd@ugatu.rb.ru

Поступила в редакцию 04.05.2001 г.

Показана необходимость учета образования гидрокомплексов при расчете значений минимальной растворимости гидроксидов тяжелых металлов в воде. Вычислены минимальные значения растворимости, а также доли вклада того или иного гидрокомплекса в значение минимальной растворимости каждого из рассматриваемых гидроксидов.

Для гидроксидов тяжелых металлов характерна достаточно низкая растворимость в воде. Из справочных данных можно получить значения растворимости этих соединений, рассчитанные из произведения растворимости [1]. Однако из данных о механизме образования осадков гидроксидов металлов [2, 3] следует, что координационная поликонденсация в водном растворе протекает с участием гидрокомплексов металлов, и их образование существенно влияет на растворимость. Следовательно нельзя проводить расчет растворимости гидроксида без учета образования гидрокомплексов. Цель данной работы – расчет минимального значения растворимости с учетом образования гидрокомплексов и вычисление доли вклада того или иного гидрокомплекса в значение минимальной растворимости гидроксидов тяжелых металлов в воде.

Растворимость гидроксида металла (S) равна суммарной концентрации всех химических форм ионов металлов в растворе, образовавшихся в результате растворения части осадка (на примере гидроксида двухвалентного металла):

$$S = [M^{2+}] + [MOH^+] + [M(OH)_2] + [M(OH)_3^-] + [M(OH)_4^{2-}] + \dots \quad (1)$$

Концентрацию иона металла M^{2+} можно вычислить из произведения растворимости $PP = [M^{2+}][OH^-]^2$, а концентрации гидрокомплексов – из имеющихся в литературе данных по ступенчатым [4] или общим [5] константам образования, константам гидролиза [6, 7] или константам равновесия с участием твердой фазы. Расчеты производились применительно к анализу процессов очистки сточных вод, поэтому значения произведений растворимости брались для свежеосажденных гидроксидов как наиболее реакционноспособных [8].

Используя общие константы образования β , уравнение (1) можно записать в виде

$$S = \frac{PP}{[OH^-]^2} + \frac{PP\beta_1}{[OH^-]} + PP\beta_2 + PP\beta_3[OH^-] + PP\beta_4[OH^-]^2 + \dots, \quad (2)$$

где $[MOH^+] = \beta_1[M^{2+}][OH^-]$, $[M(OH)_2] = \beta_2[M^{2+}][OH^-]^2$ и т.д. От значений $[OH^-]$ можно перейти к pH, используя уравнение для ионного произведения воды:

$$[OH^-] = 10^{-14}/10^{-pH}. \quad (3)$$

Для гидроксидов трехвалентных металлов уравнение (2) принимает форму:

$$S = \frac{PP}{[OH^-]^3} + \frac{PP\beta_1}{[OH^-]^2} + \frac{PP\beta_2}{[OH^-]} + PP\beta_3 + PP\beta_4[OH^-] + PP\beta_5[OH^-]^2 + \dots \quad (4)$$

Подставив в уравнения (2) и (4) различные значения pH, можно рассчитать минимальную растворимость каждого из гидроксидов в оптимальном интервале pH. Кроме того, используя эти

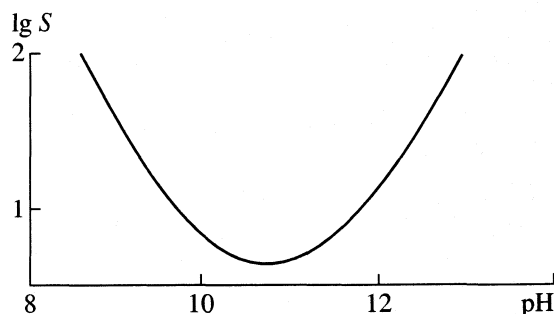


Рис. 1. Зависимость расчетного содержания свинца в растворе (мг/л) от величины pH при осаждении свинца в форме гидроксида.

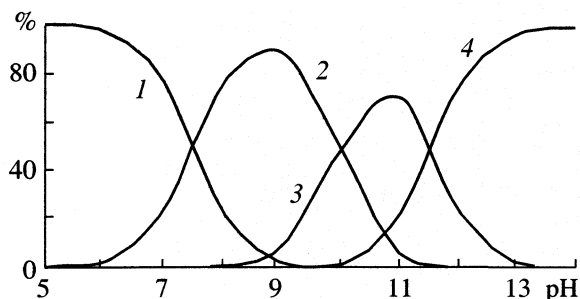


Рис. 2. Зависимости массовой доли комплексов свинца от pH: 1 – $[Pb^{2+}]$, 2 – $[PbOH^+]$, 3 – $[Pb(OH)_2]$, 4 – $[Pb(OH)_3^-]$.

уравнения, можно вычислить вклад каждого из гидроксокомплексов и катиона металла в общую растворимость гидроксида в этом оптимальном интервале pH.

В настоящей работе проведен расчет минимальных значений растворимости гидроксидов и массовой доли каждого из комплексов для меди, цинка, кадмия, кобальта, никеля, свинца, марганца, железа(III) и хрома(III). Ионы именно этих металлов характерны для сточных вод предприятий, имеющих цеха гальванопокрытий и осуществляющих очистку вод реагентным методом.

В качестве примера приведен расчет минимальной растворимости гидроксида свинца в зависимости от pH с использованием значения $PP =$

$= 5.5 \times 10^{-16}$ [9] и следующих значений констант гидролиза [6]: $pK_{1Г} = 7.5$, $pK_{2Г} = 10.0$, $pK_{3Г} = 11.5$. При переходе от констант гидролиза к константам образования гидроксокомплексов учитывали, что $K_{1Г} = \beta_1 K_w$, $K_{2Г} = \beta_2 K_w / \beta_1$, $K_{3Г} = \beta_3 K_w / \beta_2$ и т.д. Результаты расчета показали, что минимальная растворимость (2.5×10^{-5} моль/л) соответствует pH 11. Зависимость растворимости гидроксида свинца от pH приведена на рис. 1.

На рис. 2 приведены расчетные данные по массовой доле каждого из комплексов свинца в зависимости от pH. Видно, что в области минимальной растворимости при pH 11 вклад в растворимость вносят комплексы $PbOH^+$ (7%), $Pb(OH)_2$ (71%) и $Pb(OH)_3^-$ (22%).

В таблице приведены рассчитанные аналогичным образом значения минимальной растворимости для других гидроксидов, а также перечислены комплексы каждого из металлов, вносящие наибольший вклад в растворимость. Проанализировав полученные цифры, можно расположить гидроксиды по растворимости в следующий ряд: $Ni^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} \approx Fe^{3+} > Cu^{2+} \approx Co^{2+} > Mn^{2+} > Cr^{3+}$, который не совпадает с данными [1], рассчитанными с использованием только значений произведения растворимости. Необходимо отметить, что в ряде случаев (гидроксиды железа, цинка, кадмия, кобальта, меди) растворимость гидроксидов в воде можно рассчитывать с учетом образования только одного гидроксокомплекса. В других же случаях (гидроксиды хрома, цинка, никеля, марганца, свинца) пренебрежение той или иной константой гидроксиобразования может привести к значительной ошибке.

Вклад (δ) комплексов тяжелых металлов, вносящих наибольший вклад в значение минимальной растворимости (S_{min}) гидроксидов

S_{min} , моль/л	pH	Комплекс	δ , %
4.7×10^{-5}	5–10	$Fe(OH)_3$	99.6–100.0
4×10^{-7}	9	$Cr(OH)_2^+$	45.0
		$Cr(OH)_3$	40.0
		$Cr(OH)_4^-$	15.0
4×10^{-5}	10	$Zn(OH)_2$	96.0
7.2×10^{-5}	12–13	$Cd(OH)_2$	95.0–96.0
2.6×10^{-6}	11	$Co(OH)_2$	97.0
1.7×10^{-3}	10	Ni^{2+}	7.5
		$NiOH^+$	10.0
		$Ni(OH)_2$	75.0
		$Ni(OH)_3^-$	7.5
2.7×10^{-6}	9–10	$Cu(OH)_2$	99.0–100.0
1.7×10^{-6}	12	$Mn(OH)_2$	88.0
		$Mn(OH)_3^-$	9.0

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.: Химия, 1964. Т. 3. С. 229–234.
2. Хайдук И. // Успехи химии. 1961. Т. 30. № 10. С. 1124.
3. Черкинский Ю.С. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. М.: Химия, 1967. 224 с.
4. Батлер Дж. Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. С. 242.
5. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М.: Химия, 1987. 320 с.
6. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
7. Повар И.Г. // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 12. С. 1289.
8. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980. 208 с.
9. Лидин Р.А. Справочник по общей и неорганической химии. М.: Просвещение, 1997. С. 80.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8:541.13

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДИССОЦИАЦИИ ВАЛИНА В СИСТЕМЕ ВОДА–МЕТАНОЛ ПРИ 278.15–318.15 К

© 2002 г. Е. Н. Цурко, Т. М. Шихова, Н. В. Бондарев, О. В. Самарская

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина**e-mail: jelena.n.tsurko@univer.kharkov.ua*

Поступила в редакцию 28.05.2001 г.

Термодинамические константы диссоциации валина по карбоксильной и аминогруппе определены в системе вода–метанол методом электродвижущих сил гальванических цепей без переноса в интервале температур 278.15–318.15 К (с шагом 5 К). Рассчитаны термодинамические характеристики диссоциации валина по карбоксильной и аминогруппам: энергии Гиббса, энтальпии и энтропии. Обобщены данные по значениям ионного произведения среды в смесях вода–метанол. Рассчитана энергия Гиббса переноса протонированной (H_2Z^+) и депротонированной (Z^-) форм аминокислоты из воды в смешанный растворитель. Рассмотрена зависимость энергии Гиббса диссоциации от физико-химических свойств среды и природы аминокислоты. Проведен многофакторный корреляционный анализ влияния свойств водно-метанольного растворителя на изменение силы валина.

Сольватационные взаимодействия аминокислот, составляющих протеины, определяют растворимость белков, стабилизирующие и дестабилизирующие эффекты электролитов на растворы протеинов. Поэтому изучение процессов диссоциации и сольватации аминокислот необходимо для выяснения связи между химической (сольватирующей) способностью и биологической активностью аминокислот и их производных. Исследования энергетики диссоциации и сольватации аминокислот актуальны как в аспекте выявления специфики межчастичного взаимодействия, так и для изучения термодинамики комплексообразования ионов металлов с аминокислотами [1].

Последние десятилетия характеризуются интересом к изучению термодинамических свойств растворов аминокислот и протеинов в фундаментальном аспекте [2–4]. В работе [5] нами определены константы диссоциации и термодинамические параметры диссоциации глицина, α - и β -аланина в системе вода–метанол с целью изучения влияния физико-химических свойств смешанного водно-спиртового растворителя на термодинамические функции диссоциации аминокислот. Цель данной работы – изучение термодинамики диссоциации валина в системе вода–метанол.

Термодинамические свойства растворов валина изучены недостаточно. Большинство работ посвящено физико-химическому исследованию растворов валина. Ультразвуковое и денсиметрическое изучение растворов валина и других аминокислот проведено в работе [6] в смесях вода–этанол, денсиметрическое изучение с расчетом объемных свойств в растворах α -аминокислот, в том числе

валина, в работе Рао с соавт. [7], исследование плотности и теплоемкости в растворах валина, лейцина и изолейцина при трех температурах – в работе Дьюка с соавт. [8]. В [9] приведены результаты исследования поверхностного натяжения растворов α -аминокислот, в том числе валина.

В данной работе потенциометрическим методом с использованием гальванических элементов без переноса определены константы и термодинамические параметры диссоциации валина по карбоксильной и аминогруппе в смесях метанол–вода, содержащих 0, 20, 40, 60, 80 мас. % спирта, в интервале температур 278.15–318.15 К (с шагом 5 К).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения констант диссоциации валина по карбоксильной группе K_1 исследовали концентрационную зависимость ЭДС цепи:

стекл. электрод (H^+)/ $\text{HZ}^+(m_1)$, $\text{HCl}(m_2)$ /AgCl, Ag.(I)

Константы диссоциации валина по аминогруппе K_2 определяли на основе изучения концентрационной зависимости ЭДС цепи:

стекл. электрод (H^+)/ $\text{HZ}^+(m_1)$, $\text{NaOH}(m_2)$,
 $\text{NaCl}(m_3)$ /AgCl, Ag, (II)

где HZ^+ – цвиттер-ион аминокислоты.

ЭДС гальванических элементов измеряли на потенциометре Р-37-1 класса точности 0.01 с рН-метром-милливольтметром рН-121 в качестве нуль-инструмента. В работе использовали дважды перегнанный метиловый спирт (исходный реактив “х.ч.”, ГОСТ 6995-77), подготовлен-

ный к работе по методике [10]. Водно-спиртовые смеси готовили весовым методом на основе дважды перегнанной воды. Использовали хлорид натрия марки “ос.ч.”, осушенный в вакууме при 120°C, валин марки “х.ч.”, осушенный при 100°C. Растворы соляной кислоты готовили из фиксана-ла 0.1 н. HCl (“х.ч.”). Концентрацию приготовленных растворов кислот устанавливали титрованием раствором NaOH точно известной концентрации. Щелочные растворы предохраняли от доступа CO₂ системой защиты, содержащей натронную известь и аскарит.

ЭДС цепей определяли для растворов 6–8 концентраций в каждом смешанном растворителе (интервал концентраций в цепи (I) составлял $m_2 \approx 0.5m_1 \approx 0.005$ –0.1 моль/кг в водных растворах, 0.001–0.03 моль/кг – в 20, 40%-ных смесях, 0.0005–0.02 моль/кг – в 80%-ной смеси; в цепи (II) – $m_2 \approx m_3 \approx 0.5m_1 \approx 0.001$ –0.05 моль/кг). Измерения проводили параллельно с двумя стеклянными электродами; для каждого раствора проводили два–три заполнения ячейки. Воспроизводимость значений ЭДС составляла 0.1–0.5 мВ, значения ЭДС варьировались от –80 до –200 мВ для цепи (I), от 300 до 400 мВ – для цепи (II). Предварительно в каждом растворителе проводили определение стандартной ЭДС цепи:

стекл. электрод (H⁺)/HCl/AgCl, Ag (III)

по растворам HCl 5–8 концентраций в диапазоне 0.001–0.1 моль/кг при каждой температуре. Расчеты констант проводили по методу, описанному ранее [5, 11].

В расчетах использовали литературные данные по физико-химическим свойствам водно-спиртовых смесей [12–15]. Значения ионного произведения среды для смесей вода–метанол находили интерполяцией значений pK_S для чистых воды [16], метанола [17] в широком интервале температур и для смесей вода–метанол при 298.15 К [18]. Температурную зависимость ионного произведения растворителя аппроксимировали полиномом второй степени, как описано в [5]. Результаты расчетов (значения ионного произведения растворителя в моляльной шкале) представлены в табл. 1. Значения термодинамических констант диссоциации представлены в табл. 2.

Из температурной зависимости констант диссоциации, аппроксимированной по уравнению Харнеда–Робинсона:

$$pK = A_1/T + A_2 + A_3T \quad (1)$$

рассчитывали стандартные термодинамические функции: энергию Гиббса, энтальпию и энтропию диссоциации аминокислоты по карбоксильной и аминогруппе:

$$\Delta G^\circ = 2.303R(A_1 + A_2T + A_3T^2), \quad (2)$$

Таблица 1. Ионное произведение (pK_S^m) водно-метанольных смесей при различных температурах и содержаниях метанола (мас. %)

T, K	0	20	40	60	80
278.15	14.66	14.68	14.71	14.74	15.04
283.15	14.50	14.51	14.55	14.58	14.88
288.15	14.33	14.35	14.39	14.42	14.72
293.15	14.17	14.20	14.24	14.27	14.57
298.15	14.01	14.06	14.09	14.13	14.42
303.15	13.85	13.92	13.95	13.99	14.29
308.15	13.68	13.79	13.82	13.86	14.16
313.15	13.52	13.66	13.70	13.74	14.03
318.15	13.36	13.55	13.58	13.62	13.92

Таблица 2. Термодинамические константы диссоциации валина по карбоксильной ($pK_1^m \pm 0.01$) и аминогруппе ($pK_2^m \pm 0.01$) в смесях вода–метанол при различных температурах и содержаниях метанола (мас. %)

T, K	0	20	40	60	80
pK_1^m					
278.15	–	3.19	3.11	3.51	3.99
283.15	–	3.17	3.09	3.48	3.96
288.15	–	3.14	3.07	3.45	3.93
293.15	2.35	3.11	3.06	3.43	3.92
298.15	2.36	3.08	3.03	3.41	3.89
303.15	2.34	3.05	3.01	3.40	3.86
308.15	2.34	3.02	3.006	3.39	3.85
313.15	2.34	2.99	3.015	3.38	3.84
318.15	2.32	2.97	2.98	3.38	3.82
pK_2^m					
278.15	10.53	10.57	10.53	10.31	10.79
283.15	10.30	10.40	10.37	10.29	10.64
288.15	10.18	10.23	10.20	10.11	10.47
293.15	10.01	10.07	10.04	9.75	10.35
298.15	9.98	9.91	9.89	9.59	10.20
303.15	9.85	9.75	9.73	9.54	10.07
308.15	9.67	9.60	9.60	9.34	9.94
313.15	9.57	9.51	9.43	9.28	9.82
318.15	9.39	9.40	9.31	9.12	9.73

$$\Delta S^\circ = -2.303R(A_2 + 2A_3T), \quad (3)$$

$$\Delta H^\circ = 2.303R(A_1 - A_3T^2). \quad (4)$$

Коэффициенты температурной зависимости pK представлены в табл. 3.

Таблица 3. Параметры температурной зависимости (уравнение (1)) констант диссоциации валина по карбоксильной и аминогруппе в смесях вода–метанол

CH ₃ OH, мас. %	$A_1 \times 10^{-3}$, К	$-A_2$	$A_3 \times 10^2$, К ⁻¹	σ^2
pK_1^m				
0	-1.422	-12.026	-1.645	3.9×10^{-5}
20	-0.019	-4.919	-0.595	1.2×10^{-5}
40	0.977	2.615	0.796	7.6×10^{-5}
60	2.185	10.304	2.143	2.6×10^{-6}
80	1.115	2.351	0.839	2.7×10^{-5}
pK_2^m				
0	1.141	-10.149	-1.356	1.7×10^{-3}
20	5.346	17.145	3.058	1.9×10^{-4}
40	2.071	-5.126	-0.733	5.8×10^{-5}
60	6.332	23.401	3.967	5.4×10^{-3}
80	3.812	7.422	1.622	7.7×10^{-5}

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термодинамика диссоциации. С увеличением содержания спирта в воде значение pK_1 увеличивается (сила кислоты по карбоксильной группе уменьшается). Зависимость pK_2 от состава смешанного растворителя проходит через минимум в области 0.458 мол. доли метанола в воде. В этой же области составов смеси вода–метанол наблюдается минимум pK_2 для глицина и β -аланина [5]. С увеличением температуры константа диссоциации увеличивается (pK_1 и pK_2 уменьшаются).

Зависимости энтальпии и энтропии диссоциации по карбоксильной группе (рис. 1) демонстри-

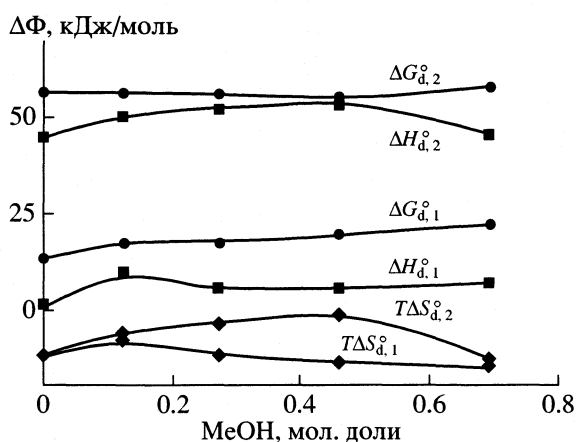


Рис. 1. Зависимости стандартных термодинамических функций диссоциации валина по карбоксильной группе ($\Delta\Phi_{d,1}$) и аминогруппе ($\Delta\Phi_{d,2}$) от состава водно-метанольного растворителя при 298.15 К.

руют максимум в области 0.1–0.2 мол. доли метанола в воде, связанный со структуроразрушающим воздействием электролита на сетку водородных связей смешанного растворителя. В этой же области составов смеси вода–метанол проявляются максимумы на зависимостях энтальпии и энтропии диссоциации глицина и β -аланина при низких температурах [5].

Зависимость энергии Гиббса диссоциации от природы аминокислоты. По абсолютной величине константы диссоциации валина и по карбоксильной, и по аминогруппе меньше констант диссоциации глицина (значения pK выше). Таким образом, с ростом углеводородного радикала степень диссоциации аминокислоты уменьшается, что может быть обусловлено стерическими факторами. В нашей работе [19] проанализирована зависимость энергии Гиббса диссоциации и сольватации аминокислот от природы смешанного водно-спиртового растворителя. Представляют интерес исследования влияния структуры и физико-химических свойств аминокислот на изменение сольватационных характеристик реагентов. Известно [20], что энергия Гиббса диссоциации кислот в растворе зависит от энергии Гиббса диссоциации аминокислоты в вакууме и энергетики сольватации “ионов” и “молекул”. Если бы вклад одной из этих составляющих был определяющим, то в соответствии с электростатическими представлениями наблюда-

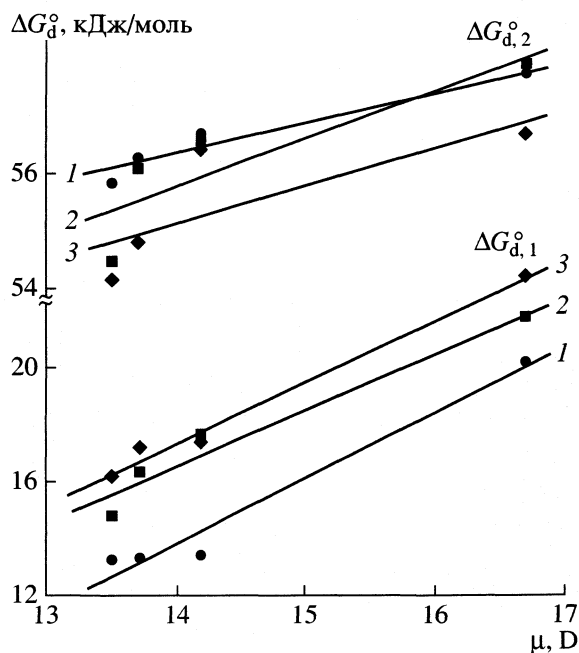


Рис. 2. Зависимости энергии Гиббса диссоциации глицина, α -аланина, β -аланина и валина по карбоксильной ($\Delta G_{d,1}^\circ$) и аминогруппе ($\Delta G_{d,2}^\circ$) от дипольного момента аминокислот [22] в смесях вода–метанол (1 – вода, 2 – 20, 3 – 40 мас. % метанола), $T = 298.15$ К.

лась бы корреляция величин ΔG_d° со структурными параметрами аминокислоты либо, в силу преобладающего вклада поступательной составляющей в энтропию ионов в газовой фазе в энергию Гиббса сольватации ионов, – с молекулярной массой.

Для корреляции энтальпий сольватации нуклеиновых кислот в апротонных и протолитических растворителях (метаноле и диметилформамиде) в [21] предложены волюмометрические свойства, отражающие структуру кислоты: молярные объемы, объемы сольватной оболочки, молекулярная толщина поверхности. Как следует из рассмотрения наших данных, некая корреляция $\Delta G_{d,1}^\circ$ и $\Delta G_{d,2}^\circ$ с молярной массой, а также радиусами или молярными объемами может быть обнаружена только для α -аминокислот, β -аминокислоты выпадают из этой зависимости. Вместе с тем зависимость $\Delta G_{d,1}^\circ$ и $\Delta G_{d,2}^\circ$ от дипольного момента аминокислоты является общей для α - и для β -аминокислот. На рис. 2 представлена такая зависимость для глицина, α -аланина, β -аланина [5] и валина в воде и двух смесях вода–метанол. Таким образом, дипольный момент аминокислоты можно рассматривать как значимый параметр при описании энергии Гиббса диссоциации и сольватации аминокислот. Коэффициенты регрессии могут быть использованы для прогнозирования свойств других аминокислот, экспериментальное исследование которых затруднено.

Как и для глицина [5], константа диссоциации валина по карбоксильной группе как функция состава среды коррелирует со значениями pK диссоциации карбоновых кислот. Представленная на рис. 3 зависимость

$$pK_{d,1}(\text{Val}) = -0.302 + 0.613pK_d(\text{HAc}), \quad r = 0.94$$

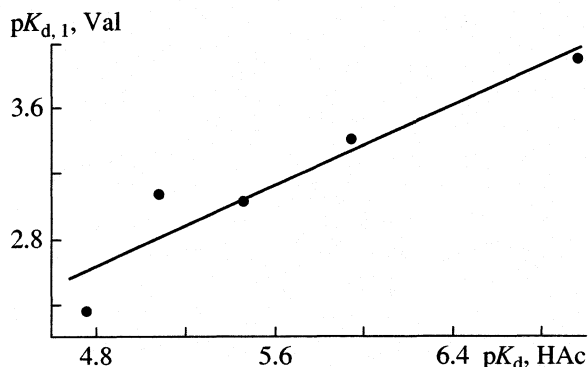


Рис. 3. Корреляция между константой диссоциации валина по карбоксильной группе (pK_1) и константой диссоциации уксусной кислоты [23] в смесях вода–метанол, $T = 298.15$ К.

Таблица 4. Составляющие энергии Гиббса (кДж/моль) диссоциации валина по карбоксильной группе ($\Delta G_{d,1}^\circ$) и аминогруппе ($\Delta G_{d,2}^\circ$) в смесях вода–метанол при 298.15 К (уравнение (5))

CH ₃ OH, мол. доли	ΔG_d°		$-\Delta G(E_T^N)$	$-\Delta G(B_{KT})$	$\Delta G(\epsilon)$
	опыт	расчет			
$\Delta G_{d,1}^\circ$					
0	13.42	13.41	76.07	8.24	9.61
0.123	17.57	17.49	69.23	12.15	10.76
0.273	17.32	17.60	64.66	18.22	12.37
0.458	19.49	19.26	60.86	22.56	14.57
0.692	22.20	22.26	60.10	23.43	17.68
$\Delta G_{d,2}^\circ$					
0	56.70	56.77	12.21	4.30	7.87
0.123	56.51	56.77	11.11	6.34	8.81
0.273	56.40	55.65	10.38	9.51	10.13
0.458	55.14	55.79	9.77	11.78	11.93
0.692	58.18	58.00	9.65	12.23	14.47

Примечание. Значение $\Delta G_0 = 88.11$ и 65.41 кДж/моль для $\Delta G_{d,1}^\circ$ и $\Delta G_{d,2}^\circ$ соответственно. Окончательные выражения для этих величин имеют вид: $\Delta G_{d,1}^\circ = 88.11 - 76.07 E_T^N - 43.38 B_{KT} + 753.13/\epsilon$ ($r = 0.998$, $\sigma^2 = 0.03$), $\Delta G_{d,2}^\circ = 65.41 - 12.21 E_T^N - 22.65 B_{KT} + 616.63/\epsilon$ ($r = 0.878$, $\sigma^2 = 0.22$).

свидетельствует, по-видимому, о едином механизме диссоциации карбоксильной группы аминок- и карбоновых кислот.

Вклады специфических и электростатических взаимодействий в энергию Гиббса диссоциации. Для выявления роли диэлектрических и до-

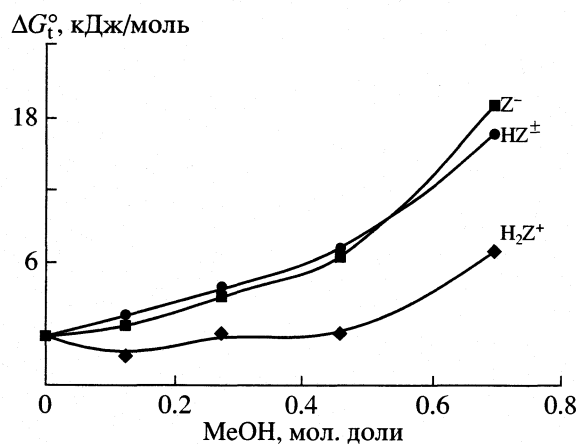


Рис. 4. Энергия Гиббса переноса индивидуальных ионных форм валина от состава водно-метанольного растворителя, $T = 298.15$ К.

норно-акцепторных свойств водно-метанольных растворителей в изменении константы диссоциации валина по карбоксильной и аминогруппе проведен корреляционный анализ зависимостей энергии Гиббса диссоциации ($\Delta G_{d,1}^{\circ}$ и $\Delta G_{d,2}^{\circ}$) от эмпирических параметров Димрота–Райхардта (E_T^N), Камлета–Тафта (B_{KT}) и диэлектрической проницаемости среды (ϵ) на основе принципа линейных соотношений энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta G_0 + bE_T^N + cB_{KT} + d/\epsilon, \quad (5)$$

здесь ΔG_0 – энергия Гиббса диссоциации кислоты в инертном растворителе; E_T^N – параметр полярности растворителя, характеризующий его электроноакцепторную способность; B_{KT} – сольватохромный параметр, характеризующий электронодонорные (основные) свойства растворителя (значения E_T^N и B_{KT} взяты из [24]); b, c, d – вклады соответствующих свойств растворителя в изменение энергии Гиббса диссоциации кислоты в смешанном растворителе (табл. 4). Изменения в силе кислоты рассматриваются относительно энергии Гиббса диссоциации аминокислоты в инертном растворителе при 298 К.

Из анализа данных табл. 4 следует, что вклады электростатических взаимодействий в изменение силы валина по карбоксильной и аминогруппе измеримы по величине и не благоприятствуют процессу диссоциации аминокислоты в смесях вода–метанол ($\Delta G(\epsilon) > 0$). Вклады специфических взаимодействий отрицательны и, таким образом, благоприятствуют процессу диссоциации ($\Delta G_1(E_T^N) < 0$; $\Delta G_1(B_{KT}) < 0$). Особенно ярко выражен этот эффект во вкладе электроноакцепторных взаимодействий в энергетику диссоциации аминокислоты по карбоксильной группе. Можно предположить, что диссоциация аминокислоты по карбоксильной группе обеспечивается донорно-акцепторными взаимодействиями.

Возрастание силы аминокислоты по аминогруппе при увеличении концентрации метилового спирта в смеси до 0.458 мол. доли обусловлено превалированием специфических электронодонорно-акцепторных взаимодействий над электростатическими эффектами среды. Дальнейшее уменьшение диэлектрической проницаемости смешанного растворителя (при 0.692 мол. доли спирта) вызывает уменьшение силы валина по аминогруппе. При замене воды на водно-метанольную смесь (0.692 мол. доли метанола) уменьшаются относительные вклады кислотных и основных свойств смешанного растворителя в изменение силы кислоты от $\Delta G_2(E_T^N)/\Delta G_2(B_{KT}) = 2.8$ (в воде) до 0.8 (в смеси). Этот факт свидетельствует о различном

механизме сольватации валина по электронодонорным и акцепторным центрам в зависимости от состава водно-метанольного растворителя.

Энергия Гиббса переноса ионных форм аминокислоты. Так как термодинамические характеристики диссоциации отражают суммарный вклад всех частиц, присутствующих в растворе [20], необходимо провести оценку количественных вкладов каждого из реагентов, принимающих участие в равновесии. Расчет энергии Гиббса переноса протонированной и депротонированной форм аминокислоты проведен на основании определенных нами энергий Гиббса диссоциации, литературных данных по растворимости валина в системе вода–метанол [25, 26] и по энергии Гиббса переноса протона из воды в смеси вода–метанол [27]:

$$\Delta G_i^{\circ}(Z^-) = \Delta G_i^{\circ}(HZ^+) + \Delta G_{d,2}^{\circ,S} - \Delta G_{d,2}^{\circ,H_2O} - \Delta G_i^{\circ}(H^+), \quad (6)$$

$$\Delta G_i^{\circ}(H_2Z^+) = \Delta G_i^{\circ}(HZ^+) - \Delta G_{d,1}^{\circ,S} - \Delta G_{d,1}^{\circ,H_2O} - \Delta G_i^{\circ}(H^+). \quad (7)$$

Аналогичные расчеты проведены ранее [5] для глицина и α -аланина в среде вода–метанол. Из рис. 4 следует, что возрастание энергии Гиббса диссоциации по карбоксильной группе (уменьшение силы кислоты) обусловлено относительной дестабилизацией цвиттер-ионной формы аминокислоты в смесях вода–метанол по сравнению с чистой водой. Значения $\Delta G_i^{\circ}(H_2Z^+)$ значительно меньше по абсолютной величине и проходят через экстремум. Относительно малое изменение энергии Гиббса диссоциации по аминогруппе с увеличением содержания спирта в воде обусловлено близостью энергии Гиббса переноса цвиттер-ионной и анионной формы аминокислоты. Прохождение зависимости через минимум связано с большей дестабилизацией цвиттер-ионной формы аминокислоты по сравнению с анионной формой в водно-спиртовых смесях с содержанием спирта до ~0.55 мол. доли и инверсией зависимости в этой области. Скорость возрастания значений $\Delta G_i^{\circ}(HZ^+)$ и $\Delta G_i^{\circ}(Z^-)$ с увеличением содержания спирта в системе вода–метанол существенно больше, чем для глицина в этой же системе [5]. Таким образом, цвиттер-ионная и анионная формы валина в системе вода–метанол дестабилизированы гораздо больше, чем соответствующие формы глицина, что может быть, по-видимому, связано с увеличением размеров молекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондарев Н.В. // Укр. хим. журн. 1998. Т. 64. № 8. С. 85.

2. Kumar D., Goyal R.K. // J. Indian Chem. Soc. 1997. V. 74. № 7. P. 521.
3. Makhatadze G.I., Privalov P.L. // Phys. Prop. Polym. Handb. Ed. by J.E. Mark. N.Y.: AIP Press (Woodbury), 1996. P. 91–99.
4. Dixit S.B., Bhasin R., Rajasekaran E., Jayaram B. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1997. V. 93. № 6. P. 1105.
5. Цурко Е.Н., Шихова Т.М., Бондарев Н.В., Денисенко Н.В. // Вестн. Харьк. нац. ун-та. Хим. науки. 1999. № 454. Вып. 4(27). С. 163.
6. Chattopadhyay A.K., Lahiri S.C. // Electrochim. Acta. 1982. V. 27. № 2. P. 269.
7. Rao M.V.R., Atreyi M., Rajeswari M.R. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1984. V. 80. P. 2027.
8. Duke M.M., Hakin A.W., McKay R.M., Preuss K.E. // Can. J. Chem. 1994. V. 72. P. 1489.
9. Belton J.W., Twidle A.H.H. // Trans. Farad. Soc. 1940. V. 36. P. 1198.
10. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
11. Смидович Л.С., Цурко Е.Н. // Вестн. Харьк. нац. ун-та. Хим. науки. 1999. № 454. Вып. 4(27). С. 173.
12. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.; Л.: Химия, 1964. Т. 3. 255 с.
13. Гранжан В.А. Плотность и вязкость бинарных жидких систем, образованных метанолом, уксусной кислотой и водой. М., 1973. 11 с. – Деп. в ВИНТИ. 21.12.73. № 7670-73.
14. Хименко М.Т., Литинская В.В. // Вестн. Харьк. гос. ун-та. 1980. № 202. С. 3.
15. Akerlof G. // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 11. P. 4125.
16. Covington A.K., Isabel M., Ferra A., Robinson R.A. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1977. N 11. P. 1721.
17. Briere G., Brochon B., Felici N. // Compt. rend. 1962. T. 254. № 26. P. 4458.
18. Koskikallio J. // Suomen Kem. 1957. V. 30B. P. 111.
19. Tsurko E.N., Shihova T.M., Bondarev N.V. // European Molecular Liquids Group (EMLG). Ann. Conf. on the Phys. Chem. of Liquids: Molecules – Macromolecules – Biomolecules: Reports. Regensburg, Germany, 08–13 September, 2000. P. 115.
20. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та. 1959. 958 с.
21. Zielenkiewicz W., Poznanski J. // J. Solut. Chem. 1998. V. 27. P. 245.
22. Larson J.W., Plymale W.J., Joseph A.F. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 22. P. 2074.
23. Лебедь В.И., Бондарев Н.В. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 1. С. 30.
24. Комплексообразование в неводных растворах (Проблемы химии растворов) / Г.А. Крестов, В.Н. Афанасьев, А.В. Агафонов и др. М.: Наука, 1989. 256 с.
25. Dey B.P., Lahiri S.C. // Indian J. Chem. Sect. A. 1986. V. 25. P. 136.
26. Kumar D., Goyal R.K. // J. Ind. Chem. Soc. 1997. V. 74. P. 521.
27. Abraham M.H., Hill T., Ling H.C. et al. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. 1984. V. 80. P. 489.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2002 г. Л. П. Сафонова, А. М. Колкер, А. Н. Кинчин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 03.07.2001 г.

На основе обобщения результатов исследования термодинамических свойств растворов электролитов в органических растворителях обсуждено влияние температуры и природы растворителя на изменение энергии Гиббса, энтальпии и теплоемкости при сольватации индивидуальных ионов. С использованием континуального и ион-дипольного приближения выявлена роль различных вкладов (электростатического, образования полости) в характер изменения ионных характеристик в зависимости от размера иона, природы растворителя и температуры.

В современной теории растворов электролитов для расчета термодинамических свойств имеются три основных типа приближений: а) компьютерное моделирование, б) точные интегральные уравнения, в) простые аналитические теории. Использование первого и второго приближений позволяет лучше понять термодинамику и структуру электролитных растворов. Эти приближения незаменимы при проверке любого нового усовершенствования в молекулярно-статистических теориях. Однако пока даже с использованием наиболее мощных компьютеров невозможно их применить для большого числа практически важных термодинамических расчетов. Поэтому аналитические теории широко применяются при изучении свойств растворов электролитов.

Часто для технологических и практических нужд необходимо знание тех или иных характеристик электролитных растворов с невысокой точностью. Поэтому здесь остаются приемлемыми методы и подходы, основанные на примитивных моделях (заряженные твердые сферы в континууме). Однако по мере того, как система усложняется (становится многокомпонентной, накладываются внешние воздействия – температура, давление) в моделях появляется все больше и больше эмпирических параметров, определение которых невозможно без проведения эксперимента.

Переход к более “физически” реалистичным моделям (ион-молекулярным) представляется очень заманчивым, так как позволяет рассчитывать свойства электролитных систем на основе молекулярных параметров компонентов смеси. Однако следует признать, что до настоящего времени они не нашли широкого применения для практических расчетов термодинамических характеристик растворов. Это связано как со сложностями самих расчетов (чаще всего они решаются численными методами и требуют больших затрат

машинного времени), так и проблемами, возникающими при переходе от полученных теоретических величин к экспериментальным.

Как правило, все статистико-механические теории рассматривают систему, находящуюся при постоянных температуре T и объеме V , в то время как экспериментально получаемые величины (и практически требуемые) – это величины при постоянных температуре T и давлении p . Переход от одной системы переменных к другой не всегда возможен, так как требует знания уравнения состояния системы. Поэтому до сих пор актуальны подходы, основанные на экспериментальном установлении основных закономерностей влияния природы растворителя, электролита, внешних воздействий на термодинамические, транспортные и структурные характеристики неводных электролитных систем. Кроме того, в физической химии растворов электролитов важен вопрос о вкладе отдельных ионов (катионов и анионов) в суммарную термодинамическую и/или транспортную характеристику электролита.

Несмотря на существенный прогресс в развитии экспериментальной техники, получить надежные значения термодинамических характеристик сольватации индивидуальных ионов прямыми методами не удалось. Поэтому на данном этапе развития теории растворов электролитов основными методами нахождения термодинамических характеристик сольватации ионов остаются методы, основанные на делении экспериментально найденных суммарных величин на ионные составляющие. Такие методы деления не дают абсолютных численных значений термодинамических характеристик ионов, что связано с большим или меньшим произволом, допускаемым при делении. Чаще всего для такого деления используются соли, состоящие из крупных катионов и анионов с низкой поляризуемостью, малой плот-

ностью заряда, для которых предполагается равенство термодинамических характеристик сольватации или переноса из одного растворителя в другой.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЭФФЕКТЫ ИОННОЙ СОЛЬВАТАЦИИ

В работе [1] нами были обобщены результаты исследования свойств неводных растворов электролитов и приведены значения энергии Гиббса и энтальпии гидратации и переноса ионов из воды в неводные растворители различной природы ($\Delta_{\text{пер}}G^\circ$, $\Delta_{\text{пер}}H^\circ$), предельного мольного объема и парциальной мольной теплоемкости ионов ($\bar{C}_p^\circ$) (20 растворителей, как собственные, так и литературные данные). Анализ этих характеристик позволяет заключить, что галогенид-ионы во всех рассмотренных растворителях, а ионы щелочных металлов в большинстве из них, менее сольватированы, чем в воде (положительные значения $\Delta_{\text{пер}}G^\circ$). Исключение составляют ионы щелочных металлов в протофильных апротонных растворителях.

Практически все тетраалкиламмониевые (ТАА) ионы (за исключением Me_4N^+ и Et_4N^+ в некоторых растворителях) и ионы, содержащие тетрафенильный радикал, более сильно сольватированы в органических растворителях, чем в воде ($\Delta_{\text{пер}}G^\circ < 0$). Для большинства ионов в рассмотренных растворителях величины $\Delta_{\text{пер}}H^\circ < 0$ и указывают на то, что сольватация в органических растворителях по сравнению с водой “энергетически” более выгодна. Исключение составляют галогенид-ионы (кроме I^-) и ионы ТАА (начиная с Et_4N^+ или R_4N^+), для которых эти величины положительны, что для первых связывается со способностью образовывать водородные связи с молекулами воды, а для вторых – с эффектами гидрофобной гидратации. Анализ величин $\Delta_{\text{пер}}G^\circ$ и $\Delta_{\text{пер}}H^\circ$ в данном растворителе в зависимости от ионного радиуса показывает, что для анионов и ионов ТАА во всех растворителях величина $\Delta_{\text{пер}}G^\circ$ в большинстве своем убывает с увеличением радиуса иона, а величина $\Delta_{\text{пер}}H^\circ$ возрастает для ионов ТАА и убывает для анионов. В случае других катионов картина достаточно разнообразна.

Ионы щелочных металлов в неводных растворителях в отличие от воды имеют положительные значения $\bar{C}_p^\circ$. Исключение составляют ионы в диметилсульфоксиде и ион Li^+ в некоторых растворителях. Обращает на себя внимание, что во многих неводных растворителях (особенно апротонных) значения $\bar{C}_p^\circ$ для катионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ близки между собой. Парциальные мольные теплоемкости крупных тетраалкиламмониевых ионов имеют большие положительные значения,

которые увеличиваются с размером иона и имеют примерно один и тот же порядок величины в различных неводных растворителях.

Величины $\bar{C}_p^\circ$ анионов показывают отличия для двух групп растворителей – протонных и апротонных. В первом случае они отрицательны, как и в воде, во втором – положительны. Отрицательные значения $\bar{C}_p^\circ$ анионов в протонных растворителях прежде всего обусловлены способностью этих ионов образовывать водородные связи с молекулами таких растворителей. Значения теплоемкости для катионов и анионов в протонных растворителях имеют различный знак, что может приводить к экстремальной температурной зависимости энтальпии растворения (сольватации) электролита. Это и наблюдалось нами для растворов ряда солей в спиртах [2–5]. В апротонных растворителях величины $\bar{C}_p^\circ$, как катионов, так и анионов положительны, поэтому экстремальную температурную зависимость энтальпийных характеристик электролитов ожидать не приходится. Это подтверждают результаты измерения энтальпий растворения электролитов в ацетонитриле и диметилформамиде [6–9].

Величины стандартных термодинамических характеристик растворов электролитов отражают взаимодействия ион–растворитель и растворитель–растворитель. Взаимодействие иона с растворителем включает несколько эффектов: 1) электрическую поляризацию среды; 2) создание в среде полости, в которой должен поместиться ион; 3) изменение структуры растворителя; 4) специфическое взаимодействие ионов с молекулами растворителя (образование водородной связи, донорно-акцепторное взаимодействие) и т.д.:

$$\Delta_{\text{сольв}} Y_i^\circ = \Delta_{\text{эл}} Y_i^\circ + (\bar{Y}_{\text{пол}}^\circ)_i + (\bar{Y}_{\text{стр}}^\circ)_i + (\bar{Y}_{\text{вз}}^\circ)_i.$$

Это деление в достаточной степени условно, поскольку разные эффекты могут перекрываться. Например, электрическая поляризация может оказывать заметное влияние на структуру раствора. В настоящее время теоретический расчет в рамках тех или иных приближений возможен только для первых двух эффектов.

Электростатический вклад может быть определен как в рамках континуальных, так и более сложных ион-дипольных и ион-молекулярных теорий. Среди континуальных (примитивных) моделей наиболее известны: уравнение Борна [10] для энергии Гиббса и его модификации [11–15], модель Абрахама–Лисзи [16, 17] и др. Уравнения для расчета термодинамических свойств растворов, полученные на основе ион-молекулярных представлений, достаточно сложны и чаще всего решаются численными методами. Простейшими среди ион-молекулярных теорий являются тео-

рии, основанные на рассмотрении ионов как твердосферных заряженных частиц с точечным зарядом q_i , и молекул растворителя как твердосферных частиц с точечным диполем μ_s . При этом рассматриваются только электростатические взаимодействия: ион–ион, ион–диполь, диполь–диполь, т.е. не учитываются другие молекулярные параметры, такие как моменты более высокого порядка (квадрупольные и др.), поляризуемость молекул растворителя, специфические взаимодействия и др. Такая модель иногда называется примитивной ион-дипольной моделью. Аналитические выражения для термодинамических и диэлектрических свойств ион-дипольных смесей даны в работах [18–25]. Наиболее широко при этом используется среднесферическое приближение [23–25].

Аналогично электростатическим эффектам вклад в термодинамические характеристики сольватации от образования полости может быть рассчитан как на основе континуального приближения, так и с учетом молекулярной природы растворителя. В первом случае энергия, необходимая для образования в растворителе сферической полости объемом V , может быть вычислена как энергия поверхностного натяжения растворителя на поверхности этой полости [26]. В рамках второго приближения аналитически наиболее развиты теории, основанные на рассмотрении смеси твердых сфер [27–29].

Нами был проведен анализ термодинамических характеристик сольватации ионов в различных растворителях на основе как континуальных [16], так и ион-дипольных [24] модельных представлений. При этом электростатический вклад в континуальном приближении рассчитывался на основе расширенной модели Борна [11]

$$\Delta_{эл} G^\circ = \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(\frac{1}{\ln \epsilon} - \frac{1}{\epsilon \ln \epsilon} - 1 \right)$$

и модели Абрахама–Лисзи [16, 17]

$$\begin{aligned} \Delta_{эл} G^\circ &= \\ &= -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0} \left[\left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - 1 \right) \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_i + r_e} \right) + \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \frac{1}{r_i + r_e} \right], \end{aligned}$$

где r_e – радиус диэлектрического насыщения, нм; и в ион-дипольном приближении на основе среднесферного приближения [23]

$$\begin{aligned} G_{эл}^\circ &= G_{д-д}^\circ + G_{и-д}^\circ, \\ G_{и-д}^\circ &= \frac{N_A (z_i e)^2}{2\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \frac{1}{2r_i + \Delta_s}, \\ G_{д-д}^\circ &= \frac{N_A (z_i e)^2}{4\sigma_i \epsilon} \frac{(\epsilon - 1)^2}{(1 + \xi_i)^2 \epsilon + \lambda(\lambda + 3)(\lambda + 1)^{-2} 2^{-1}}. \end{aligned}$$

Здесь λ – поляризационный параметр, μ_s – дипольный момент молекулы растворителя; $\Delta_s = \sigma_s/\lambda$, $\xi_i = \sigma_s/\sigma_i \lambda$; σ_s и σ_i – диаметры молекул растворителя и иона соответственно.

Вклад в энергию Гиббса от образования полости был рассчитан как на основе модели Перкуса–Йевике [27] (такие же выражения в теории масштабной частицы [29]):

$$\begin{aligned} \bar{G}_{пол}^\circ &= RT \left\{ -\ln(1 - Y) + \frac{3Y}{1 - Y} \frac{\sigma_i}{\sigma_s} + \right. \\ &+ \left. \left[\frac{3Y}{1 - Y} + \frac{9}{2} \left(\frac{Y}{1 - Y} \right)^2 \right] \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_s} \right)^2 \right\} + \frac{\pi}{6} p N_A \sigma_i^3, \end{aligned}$$

так и на основе модели Карнахана–Старлинга [28]:

$$\begin{aligned} \bar{G}_{пол}^\circ &= RT \left\{ -\ln(1 - Y) + \frac{3Y}{1 - Y} \frac{\sigma_i}{\sigma_s} + \right. \\ &+ \left[\frac{6Y}{1 - Y} + 3 \left(\frac{Y}{1 - Y} \right)^2 + 3 \ln(1 - Y) \right] \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_s} \right)^2 - \\ &- \left. \left[\frac{2Y}{1 - Y} - \frac{Y^2}{1 - Y} \right] \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_s} \right)^3 \right\} + \frac{\pi}{6} p N_A \sigma_i^3, \end{aligned}$$

где $Y = \frac{\pi}{6} \sigma_s^3 \frac{N_A}{V_s}$ – коэффициент упаковки молекул растворителя, σ_s и σ_i – диаметр твердой сферы растворителя и растворенного вещества соответственно, p – внешнее давление.

На рис. 1 показаны зависимости вкладов от электростатического взаимодействия и образования полости в растворителе от ионного радиуса в N,N-диметилформамиде (в других растворителях эта зависимость имеет аналогичный характер). Как видно из рисунка, вклад от образования полости положителен, возрастает с увеличением размера иона и слабо зависит от выбранной модели расчета. Вклад от электростатического взаимодействия отрицателен и уменьшается по абсолютной величине с ростом радиуса иона. Различия в величинах этого вклада, рассчитанных из разных теорий, больше, чем для образования полости, но не столь существенные, как можно ожидать, исходя из различных предпосылок к описанию свойств растворителя в континуальных и ион-дипольных моделях.

Таким образом, модельные расчеты показывают, что для ионов большого радиуса необходим учет обоих вкладов в $\Delta_{сольв} G^\circ$ и $\Delta_{сольв} H^\circ$, так как величины их сопоставимы, в то время как для небольших ионов вкладом от образования полости можно пренебречь. На рис. 2 приведены зависимости от ионного радиуса экспериментально полу-

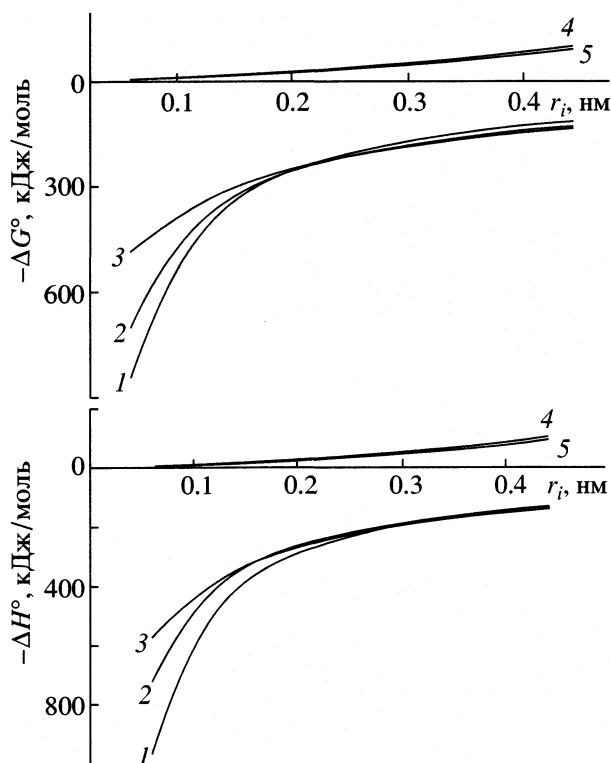


Рис. 1. Зависимости различных вкладов в $\Delta_{\text{сольв}} G^\circ$ и $\Delta_{\text{сольв}} H^\circ$ ионов в ДМФА от ионного радиуса. Электростатическое взаимодействие – расширенное уравнение Борна (1), уравнение Абрахама (2), ион-дипольная модель MSA (3), образование полости – Перкус-Иевик (4), Карнахан-Старлинг (5).

ченных термодинамических характеристик сольватации ионов и рассчитанных по ион-дипольной модели величин ($\Delta_{\text{эл}} Y^\circ + \bar{Y}_{\text{пол}}^\circ$). (Для неорганических ионов радиусы взяты по шкале Полинга, для многоатомных органических ионов – ван-дер-Ваальсовы радиусы.) Для примера мы привели указанные зависимости только для метанола и диметилформамида. Как видно из рисунков, учет только двух вкладов – электростатического и образования полости – позволяет качественно предсказать зависимость $\Delta_{\text{сольв}} G^\circ$ и $\Delta_{\text{сольв}} H^\circ$ от ионного радиуса.

Аналогичная картина наблюдается и в других органических растворителях. В то же время количественные различия для некоторых ионов достаточно велики. Для того чтобы получить количественное соответствие между экспериментальными данными и рассчитанными по ион-дипольной модели, параметр модели λ/σ_s был сделан подгонным (где λ – параметр поляризуемости растворителя, σ_s – диаметр твердой сферы растворителя) так, чтобы расчетная характеристика совпала с экспериментальной. При этом теоретический расчет энергии сольватации проводился с учетом вкладов от ион-дипольного, диполь-дипольного взаимодействия (в рамках среднесферного приближения [23, 24]) и вклада от образования полости (в приближении Перкуса-Иевика [27]), диэлектрическая проницаемость раствора принималась равной диэлектрической проницаемости раство-

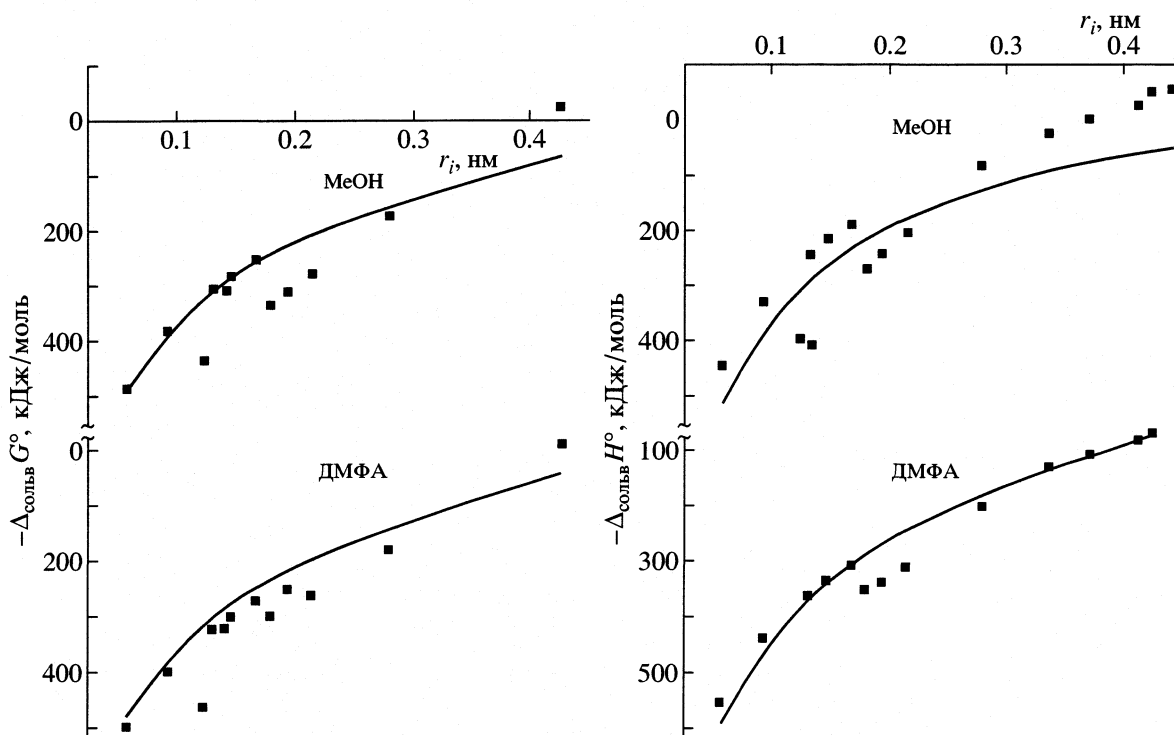


Рис. 2. Зависимости $\Delta_{\text{сольв}} G^\circ$ и $\Delta_{\text{сольв}} H^\circ$ ионов в ДМФА и метаноле от ионного радиуса; линия – расчет, точки – эксперимент.

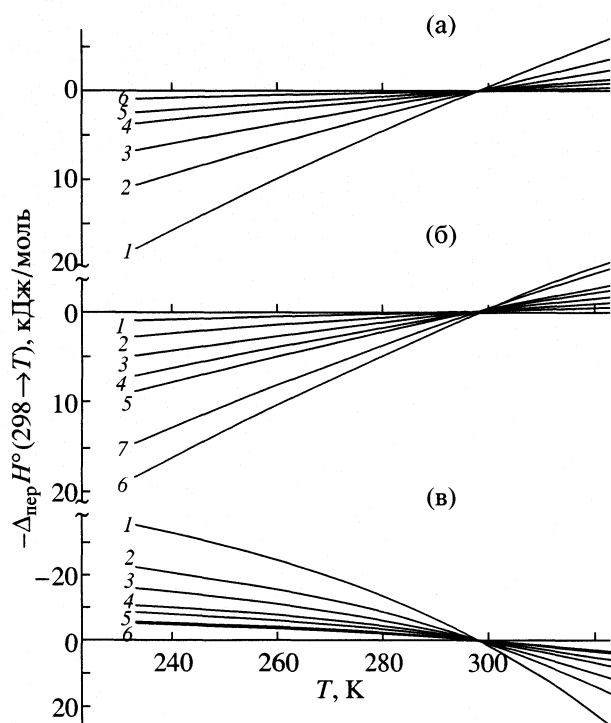


Рис. 3. Температурные зависимости различных вкладов в величину $\Delta_{\text{пер}} H^\circ(298 \rightarrow T)$ ионов в ДМФА; а – ион-дипольная модель MSA, б – образование полости (Перкус-Йевик), в – расширенное уравнение Борна; 1 – Li^+ , 2 – Na^+ , 3 – K^+ , 4 – Br^- , 5 – ClO_4^- , 6 – Ph_4P^+ , 7 – Pr_4N^+ .

рителя. Полученные результаты (таблица) показывают, что значения λ/σ_s катионов щелочных металлов во всех рассмотренных растворителях близки между собой и лежат в пределах 4–6 нм⁻¹.

Для анионов эти величины больше, чем для катионов, кроме того, они различны в протонных и апротонных растворителях. С увеличением размера иона наблюдается тенденция к возрастанию величины λ/σ_s , как для катионов, так и для анионов.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИОНОВ

Нами был проведен большой цикл исследований по определению энтальпий растворения электролитов, как в протонных, так и апротонных растворителях в широкой области температур [2–9] и рассчитаны энтальпии сольватации ионов. При анализе температурных зависимостей энтальпий сольватации индивидуальных ионов и различных вкладов в эту величину использовались функции переноса по температуре $\Delta_{\text{пер}} H^\circ(298 \rightarrow T)$.

На рис. 3 приведены результаты расчетов величины $\Delta_{\text{пер}} H^\circ(298 \rightarrow T)$ на основе модельных представлений (как непрерывных, так и ион-дипольных). Электростатическое взаимодействие иона с растворителем, рассчитанное на основе непрерывной модели, дает отрицательный температурный коэффициент $\Delta_{\text{сольв}} H^\circ$, величина которого последовательно растет с уменьшением радиуса иона. Расчеты по ион-дипольной модели показывают, что взаимодействие ион-диполь дает положительный температурный коэффициент $\Delta_{\text{сольв}} H^\circ$, а диполь-диполь – отрицательный, причем суммарный вклад от этих двух взаимодействий положительный. Таким образом, модельные расчеты показывают, что непрерывные и ион-дипольная модели дают различный температур-

Значения λ/σ_s для одноатомных ионов в различных растворителях (нм⁻¹)

Растворитель	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Cl^-	Br^-	I^-
H_2O	4.6	4.7	5.0	5.8	5.2	–	–	–
MeOH	4.6	4.6	4.5	4.6	4.4	31	35	35
EtOH	4.5	4.4	4.3	4.3	4.1	22	24	24
Ац	–	4.5	4.7	4.8	4.6	9.3	11	14
ПК	4.4	4.5	4.9	5.5	6.1	16	20	36
ДМСО	5.0	5.2	5.6	5.7	5.9	15	20	39
MeNO ₂	4.0	4.2	4.3	4.9	4.9	14	17	21
АН	4.2	4.4	4.6	4.8	4.7	13	17	23
ФА	4.8	5.0	5.3	5.5	5.5	43	63	82
ДМФА	4.9	5.1	5.5	5.7	5.9	13	16	25
ДМА	–	5.2	5.5	5.6	5.7	10	12	19
ГМФТА	–	–	5.6	–	–	9.3	11	13

Обозначение растворителей: H_2O – вода, MeOH – метанол, EtOH – этанол, Ац – ацетон, ПК – пропиленкарбонат, ДМСО – диметилсульфоксид, MeNO₂ – нитрометан, АН – ацетонитрил, ФА – формамид, ДМФА – N,N-диметилформамид, DMA – N,N-диметилацетамид, ГМФТА – гексаметилфосфотриамид.

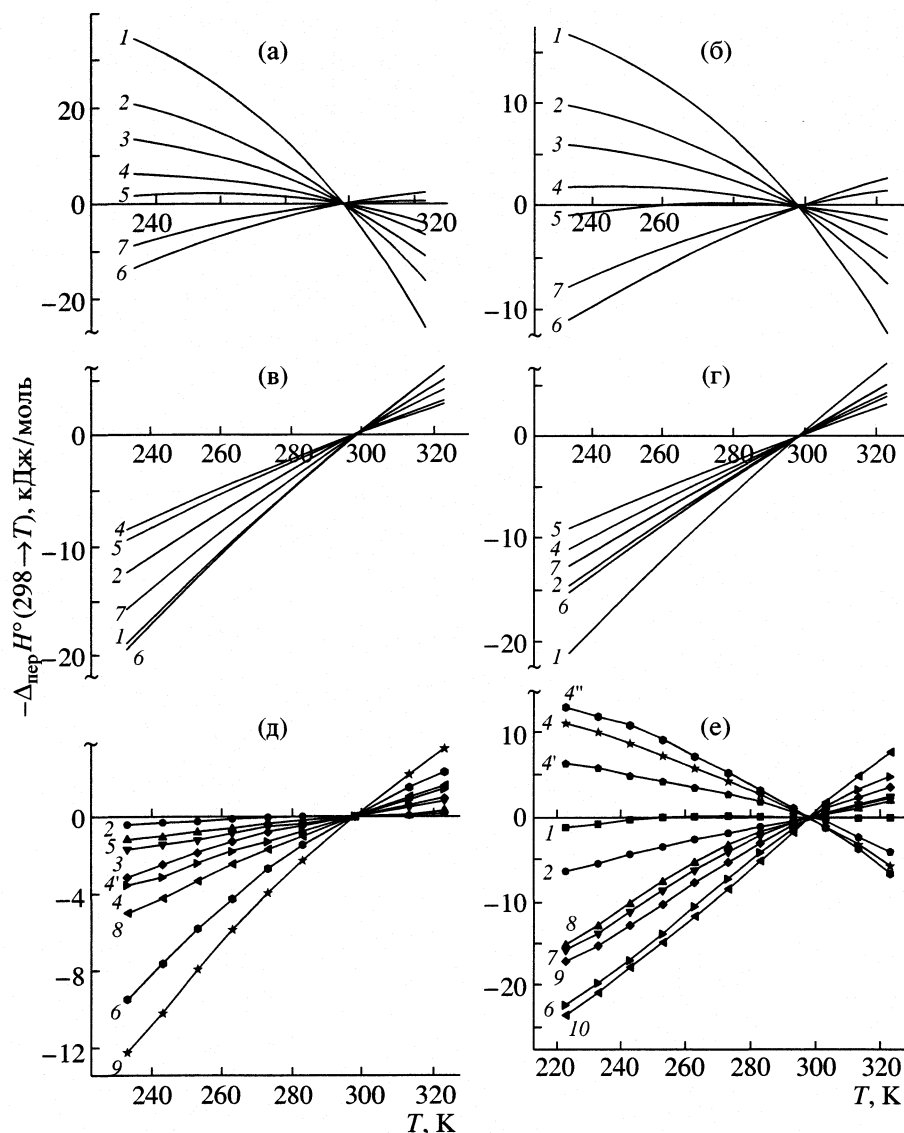


Рис. 4. Температурные зависимости рассчитанных (а–г) и экспериментальных (д, е) величин $\Delta_{\text{пер}} H^\circ (298 \rightarrow T)$ в ДМФА (а, в, д) и EtOH (б, г, е); 1–7 – см. рис. 3, 8 – Et_4N^+ , 9 – Bu_4N^+ , 10 – Pen_4N^+ , 4' – Γ , 4'' – $\text{Cl}\Gamma$; расчет по модели Перкуса–Йевики в сочетании с расширенным уравнением Борна (а, б) или с моделью MSA (в, г).

ный коэффициент электростатического вклада в энтальпию ионной сольватации. Вклад от образования полости дает положительный температурный коэффициент $\Delta_{\text{сольв}} H^\circ$, величина которого растет с увеличением размера иона.

На рис. 4 приведены температурные изменения экспериментальных и расчетных величин $\Delta_{\text{пер}} H^\circ (298 \rightarrow T)$. Континуальная модель показывает последовательный переход от положительных температурных коэффициентов для крупных ионов (что характерно для эффекта образования полости) к отрицательным для малых ионов (что характерно для электростатического вклада). В рамках ион-дипольной модели наблюдается положительный температурный коэффи-

циент энтальпий сольватации для всех рассмотренных ионов, однако, последовательное изменение его величины с изменением радиуса иона характерно только в ряду тетраалкиламмониевых ионов. Для ионов малого размера такая последовательность нарушается, что качественно согласуется с экспериментальными данными, полученными в апротонных растворителях. Таким образом, ион-дипольная модель позволяет лучше описывать температурные изменения энтальпии сольватации, чем континуальная. Однако и в этом приближении поведение галогенид-ионов в протонных растворителях объяснить невозможно, не прибегая к понятиям о специфических взаимодействиях.

Следует отметить, что расчет теплоемкостных характеристик сольватации как в рамках континуальных, так и ион-дипольных моделей, требует знание вторых производных по температуре ряда свойств растворителя (плотность, диэлектрическая проницаемость). Эти величины рассчитываются с большой погрешностью, что вносит неопределенность в расчетные теплоемкостные характеристики. Поэтому мы не проводили модельных расчетов по различным вкладам в теплоемкость. Экспериментальные результаты по теплоемкости индивидуальных ионов в различных растворителях и обнаруженные корреляции с величинами теплоемкости сольватации неэлектролитов обсуждены нами в работе [30].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-32973а и № 00-03-40131и).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафонова Л.П., Колкер А.М., Кинчин А.Н. Достижения и проблемы теории сольватации: Структурно-термодинамические аспекты / Под ред. В.К. Абросимова, Ал.Г. Крестова, Г.А. Альпера и др. М.: Наука, 1998. 247 с.
2. Kolker A.M., Safonova L.P., Kinchin A.N., Krestov G.A. // J. Solut. Chem. 1990. V. 19. P. 975.
3. Kolker A.M., Safonova L.P., Kinchin A.N. // Ibid. 1992. V. 21. P. 533.
4. Kinchin A.N., Safonova L.P., Kolker A.M. // Ibid. 1994. V. 23. P. 379.
5. Колкер А.М., Кинчин А.Н., Сафонова Л.П. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2939.
6. Кинчин А.Н., Сафонова Л.П., Соловьев С.Л. // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. С. 1416.
7. Кинчин А.Н., Сафонова Л.П., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 1196.
8. Кинчин А.Н., Сафонова Л.П., Куликова Е.В. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. С. 180.
9. Кинчин А.Н., Лебедева Е.Ю., Сафонова Л.П., Колкер А.М. // Теор. основы хим. технологии. 2000. Т. 34. С. 394.
10. Born M. // Z. Phys. 1920. V. 1. P. 45.
11. Ehrenson S. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 1868.
12. Bucher M., Porter T.L. // Ibid. 1986. V. 90. P. 3406.
13. Kumar A. // J. Phys. Soc. Japan. 1992. V. 61. P. 4247.
14. Abe T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1991. V. 64. P. 3035.
15. Bontha J.R., Pintauro P.N. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 7778.
16. Abraham M.N., Liszi J., Meszaros L. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 2491.
17. Abraham M.N., Liszi J., Kristof E.K. // Aust. J. Chem. 1982. V. 35. P. 1273.
18. Kusalik P.G., Patey G.N. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 7715.
19. Golovko M.F., Yukhnovskij I.R. // The Chemical Physics of Solvation. Part A. Theory of Solvation. / Ed. by R.R. Dogonadze, E. Kalman, A.A. Kornyshev, J. Ulstrup. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1985. P. 207.
20. Resat H., Mezei M. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 6126.
21. Blum L., Vericat F. // The Chemical Physics of Solvation. Part A. Theory of Solvation / Ed. by R.R. Dogonadze, E. Kalman, A.A. Kornyshev, J. Ulstrup. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1985. P. 143.
22. Rasaiah J.C., Zhu J., Lee S.H. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 495.
23. Blum L., Vericat F., Fawcett W.R. // Ibid. 1992. V. 96. P. 3039.
24. Wei D., Blum L. // Ibid. 1995. V. 102. P. 4117.
25. Adelman A., Deutch G.M. // Ibid. 1973. V. 59. P. 3971.
26. Tomasi J., Persico M. // Chem. Rev. 1994. V. 94. P. 2027.
27. Percus J.K., Yevick G.J. // Phys. Rev. 1994. V. 110. P. 1.
28. Mansoori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E., Leland T.W. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 1523.
29. Pierotti R.A. // Chem. Rev. 1976. V. 76. P. 717.
30. Сафонова Л.П., Кинчин А.Н., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 2154.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422.25;539.143.44

РЕОРИЕНТАЦИОННОЕ ДВИЖЕНИЕ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ
В КОМПЛЕКСНОМ СОЕДИНЕНИИ ТРИХЛОРИДА СУРЬМЫ
С ЭТИЛБЕНЗОЛОН (1 : 1) ПО ДАННЫМ ЯКР

© 2002 г. И. А. Кюнцель

Пермский государственный университет

E-mail: kyuntsel@psu.ru.

Поступила в редакцию 09.01.2001 г.

Методом ЯКР исследованы температурные зависимости времени квадрупольной спин-решеточной релаксации (T_1) и резонансной частоты (ν) для трех неэквивалентных ядер ^{35}Cl в твердом комплексном соединении $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$. Выполнено разделение вкладов в зависимость $T_1(T)$, обусловленных либрациями молекул, термически активированным движением атомов хлора типа псевдовращения и реориентациями группы CH_3 . Уточнено значение энергии активации псевдовращения в данном соединении (~ 19.6 ккал/моль), найдены значения энергии активации и времени корреляции для движения CH_3 -группы (~ 4.6 ккал/моль и $\sim 4.5 \times 10^{-13}$ с), сделана оценка величины невалентного взаимодействия группы CH_3 с атомами хлора фрагмента SbCl_3 . Показано, что усреднение этого взаимодействия “быстрым” реориентационным движением группы CH_3 создает дополнительный вклад в зависимость $\nu(T)$ ядер хлора, который частично объясняет anomальное поведение этой зависимости при высоких температурах.

В работе [1] с помощью метода ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) ^{35}Cl установлено, что в твердых комплексах трихлорида сурьмы, имеющих тригонально-бипирамидальное строение молекул, при комнатной температуре развивается внутримолекулярное движение атомов хлора, которое, по-видимому, представляет собой псевдовращение, характерное для молекул подобной формы [2]. Температурная зависимость времени квадрупольной спин-решеточной релаксации (T_1) ядер ^{35}Cl в целом ряде таких комплексов описывается выражением

$$T_1^{-1} = (T_1^{-1})_{\text{libr}} + (T_1^{-1})_{\text{act}} = aT^n + b \exp(-E_a/RT), \quad (1)$$

где первый член обусловлен вращательными колебаниями (либрациями) молекул, а второй – указанным выше термически активированным движением (псевдовращением). Выражение (1) впервые позволило определить энергию активации псевдовращения (E_a) в четырех соединениях SbCl_3 [1, 3–5].

Однако в комплексе SbCl_3 с этилбензолом ($\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$) зависимость $T_1(T)$ ядер ^{35}Cl имеет более сложный вид, связанный с ярко выраженным локальным по температуре возмущающим действием еще одного движения, что делает возможным лишь оценку E_a [4]. Наличие группы CH_3 в молекуле этилбензола приводит к необходимости рассматривать в качестве такого движения прежде всего реориентации этой группы, ко-

торые, несомненно, имеют место в данном комплексе. При достаточно сильном невалентном взаимодействии группы с атомами хлора фрагмента SbCl_3 это движение должно создавать дополнительный “модуляционный” механизм релаксации в температурной области, где частота CH_3 -реориентаций становится сравнимой с частотой ЯКР ^{35}Cl . С реориентациями группы CH_3 может быть связано и anomальное температурное поведение резонансных частот (ν) ядер хлора, найденное в указанном комплексе [4, 6]: температурный коэффициент двух низкочастотных линий спектра ЯКР ^{35}Cl довольно резко возрастает выше некоторой температуры.

Эффекты, создаваемые тепловым движением внешних атомных групп в температурной зависимости времени T_1 квадрупольных ядер, обычно невелики и недостаточно изучены в количественном отношении. Особенно мало внимания до настоящего времени уделялось анализу температурной зависимости частот ЯКР в этой ситуации вследствие отсутствия методики регистрации небольших изменений в их поведении. Между тем способ такой регистрации можно разработать на основе анализа величины стандартного отклонения экспериментальных точек зависимости $\nu(T)$ при ее обработке по МНК и поведения температурного коэффициента частоты $\Delta\nu/\Delta T$ в различных температурных интервалах.

В настоящей работе на основе предположения о существовании невалентного взаимодействия

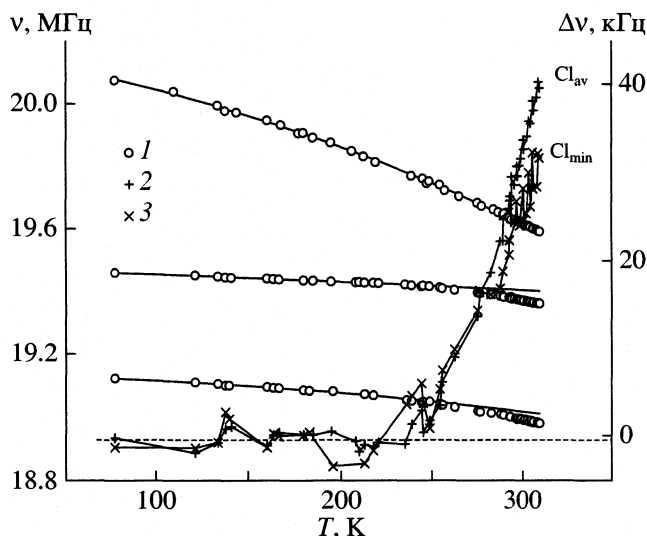


Рис. 1. Температурные зависимости частот ν спектра ЯКР ^{35}Cl (1) и разности $\Delta\nu$ (2, 3) между частотой ЯКР, рассчитанной для ядер Cl_{av} и Cl_{min} по уравнению (4) с параметрами табл. 2 (сплошные линии), и экспериментальной частотой в кристалле $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$.

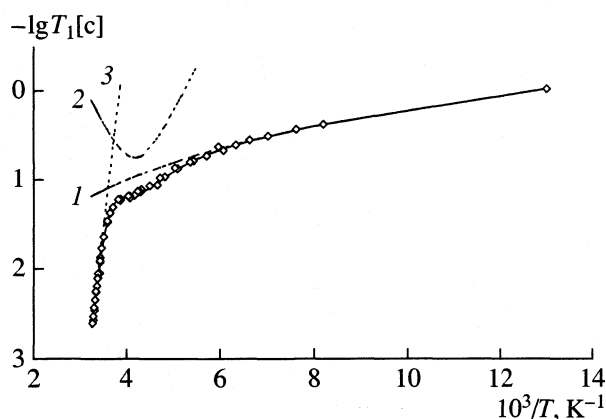


Рис. 2. Температурная зависимость времени T_1 спин-решеточной релаксации ядер $^{35}\text{Cl}_{\text{av}}$ в кристалле $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$. Сплошная кривая рассчитана с параметрами табл. 1, пунктиром показаны отдельные вклады в эту кривую, обусловленные либрациями (1), CH_3 -реориентациями (2) и псевдовращением (3).

группы CH_3 с атомами хлора в соединении $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ выполнен анализ всей совокупности экспериментальных данных, полученных автором и найденных для указанного комплекса методом ЯКР ^{35}Cl ранее [4], для того, чтобы выделить вклад CH_3 -реориентаций в температурное изменение параметров ЯКР. Это позволит, с одной стороны, уточнить величину энергии активации псевдовращения в этом комплексе, а с другой — определить количественные характеристики реориентационного движения группы CH_3 , величину невалентного взаимодействия $\text{CH}_3 \cdots \text{Cl}$ и получить

информацию о природе аномального поведения зависимости $\nu(T)$ ядер ^{35}Cl .

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВРЕМЕНИ T_1 В КОМПЛЕКСЕ $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$

Общая характеристика спектра ЯКР комплекса $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$, а также температурные зависимости резонансной частоты и времени спин-решеточной релаксации ядер ^{35}Cl были представлены в [4]. Здесь эти данные существенно расширены и будут рассмотрены более детально.

Спектр ЯКР ^{35}Cl в исследуемом комплексе состоит из трех линий (19.133, 19.469 и 20.081 МГц при 77 К), которые принадлежат ядрам трех неэквивалентных атомов хлора фрагмента SbCl_3 . Температурные зависимости частот этих линий не пересекаются во всем изученном диапазоне температур (рис. 1); в дальнейшем мы будем обозначать соответствующие линии спектра резонирующие ядра как Cl_{min} , Cl_{av} и Cl_{max} .

Рассмотрим вначале поведение зависимостей $T_1(T)$. Для всех трех ядер хлора фрагмента SbCl_3 они совершенно подобны [4], поэтому все особенности зависимостей $T_1(T)$ мы будем иллюстрировать на примере только одной из них. В качестве такого примера на рис. 2 показаны результаты, полученные для ядер хлора Cl_{av} .

Попытка аппроксимировать все экспериментальные точки кривых $T_1(T)$ двучленной формулой (1) для данного комплекса приводит к нереальным значениям входящих в (1) параметров и большой величине стандартного отклонения, превышающей экспериментальную погрешность. Простая оценка показывает, что приемлемые параметры уравнения (1) получаются только при условии, что расчетная кривая в области 180–260 К проходит выше экспериментальных точек, образующих, таким образом, “карман” [4]. Наблюдаемое расхождение обусловлено присутствием еще одного термически активированного движения, в качестве которого, как уже было отмечено выше, естественно предположить реориентацию группы CH_3 этильного радикала. Действительно, если группа CH_3 имеет достаточно близкие контакты с атомами хлора и дает определенный вклад в градиент электрического поля (ГЭП) на их ядрах, то реориентационное движение группы вокруг оси симметрии третьего порядка между положениями равновесия с одинаковой потенциальной энергией (“равномяные” реориентации) приведет к модуляции полного ГЭП на этих квадрупольных ядрах и появлению для них модуляционного механизма релаксации вида [7]:

$$T_1^{-1}(T)_{\text{mod}} = C\tau_c/(1 + \omega^2\tau_c^2), \quad (2)$$

где коэффициент C характеризует степень невалентных взаимодействий двух фрагментов, $\omega = 2\pi\nu$, ν – частота ЯКР хлора, $\tau_c = \tau_0 \exp(V/RT)$ – время корреляции реориентационного движения группы CH_3 , V – его энергия активации. При $\omega\tau_c = 1$ в равномном приближении зависимость скорости релаксации $1/T_1(T)_{\text{mod}}$ имеет максимум (соответствующая зависимость времени $T_1(T)_{\text{mod}}$ – минимум). Наблюдение отчетливого провала в экспериментальной зависимости $T_1(T)$ позволяет сделать вывод о существовании указанного выше взаимодействия (которое здесь может быть только межмолекулярным) и дает возможность сделать попытку оценить параметры модуляционно-го механизма (2).

Для нахождения модуляционного вклада (2) использовался метод вычитания из наблюдаемой температурной зависимости скорости релаксации $(1/T_1)$ вкладов $(1/T_1)_{\text{libr}}$ и $(1/T_1)_{\text{act}}$, которые можно последовательно оценить по достаточно большому количеству точек в тех температурных областях, где влиянием других движений можно пренебречь (в качестве количественного критерия принято различие вкладов не менее чем на порядок; этот критерий контролировался по результатам расчетов). Полученные после второго вычитания экспериментальные точки по принятой модели представляют собой зависимость $1/T_1(T)_{\text{mod}}$. Приблизительно симметричная форма этой зависимости позволяет оценить температуру максимума T_{max} (235 ± 5 К) и значение T_1 при температуре T_{max} . Используя эти данные и условие $\omega\tau_c = 1$, можно вычислить коэффициент C и затем найти температурную зависимость τ_c , а следовательно, и параметры τ_0 и V реориентационного движения группы CH_3 . Оценки параметров всех вкладов (1) и (2), полученные описанным способом для каждого из трех ядер хлора фрагмента SbCl_3 , приведены в табл. 1. Пример кривой $T_1(T)$, рассчитанной с найденными параметрами, приведен для ядер Cl_{av} на рис. 2, здесь же показаны отдельные вклады в эту кривую. Заметим, что определенные в данной работе значения параметров вкладов от либрационного и псевдовращательного движений следует считать уточнением полученных ранее [4] вследствие значительного увеличения объема экспериментальных данных, вошедших в обработку.

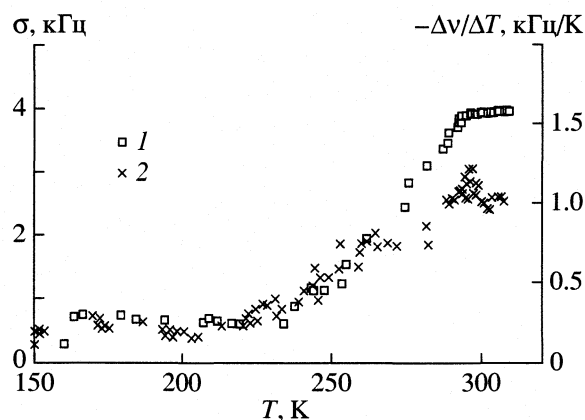


Рис. 3. Температурные зависимости стандартного отклонения (σ) экспериментальных точек (1) и температурного коэффициента частоты ($\Delta\nu/\Delta T$) (2) для кривой $\nu(T)$ ядер $^{35}\text{Cl}_{\text{av}}$ в кристалле $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ (см. рис. 1).

Из табл. 1 видно, что значения τ_0 и V для реориентирующей группы CH_3 , найденные по данным для каждого из трех резонирующих ядер ^{35}Cl , близки и находятся в разумной для этой группы области. Соотношение между V и T_{max} хорошо согласуется с эмпирической закономерностью, найденной для группы CH_3 в [8] методом ЯМР ^1H (с учетом того, что частота ЯКР ^{35}Cl в комплексе $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ сравнима с частотой возбуждения протонов, принятой в ЯМР):

$$V/RT_{\text{max}} = 10 \pm 1.$$

Из этого соотношения, используя найденное значение $T_{\text{max}} \approx 235$ К, получаем, что $V \approx 4700$ ккал/моль.

ЧАСТОТА ЯКР ^{35}Cl И ЕЕ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ

Остановимся теперь на вопросе о величине невалентных взаимодействий между группой CH_3 и фрагментом SbCl_3 , которые обеспечивают определенный вклад в ГЭП на резонирующих ядрах хлора и наблюдаемый эффект в зависимости $T_1(T)$ этих ядер. Следуя [7], для коэффициента C уравнения (2) в равномном приближении можно написать выражение

$$C = (q'/q)^2 \omega^2/3, \quad (3)$$

Таблица 1. Параметры молекулярных движений, описываемых уравнениями (1)–(3), в кристалле $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$

Резонирующие ядра	$a \times 10^5, \text{c}^{-1} \text{K}^{-n}$	n	$b \times 10^{-16}, \text{c}^{-1}$	$E_a, \text{ккал/моль}$	$(q'/q)^2 \times 10^7$	$\tau_0 \times 10^{13}, \text{c}$	$V \pm 0.5, \text{ккал/моль}$
Cl_{min}	8.00	2.21	3.77	19.6 ± 0.6	3.6	3.3	4.7
Cl_{av}	16.7	1.98	1.63	19.3 ± 1.0	2.7	5.9	4.5
Cl_{max}	8.76	2.12	2.25	19.5 ± 0.7	2.9	4.3	4.6

Таблица 2. Параметры уравнения (4) в диапазоне 77–240 К и значения ν' для кристалла $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$

Резонирующие ядра	A_0 , МГц	$A_1 \times 10^4$, МГц/К	$A_2 \times 10^7$, МГц/К ²	σ , кГц	ν' , кГц
$\text{Cl}_{\min}$	19.1457	1.015	9.965	1.5	11.5
Cl_{av}	19.4848	1.938	1.409	1.0	10.1
$\text{Cl}_{\max}$	20.1738	9.109	30.94	3.0	10.7

где q' – доля ГЭП, которая создается на ядре хлора “неподвижной” группой CH_3 и флуктуации которой в процессе реориентаций дают модуляционный механизм релаксации (2), q – полный ГЭП на этом ядре. Учитывая, что $\omega = 2\pi\nu$ и для хлора в ковалентных связях частота ЯКР $\nu \approx e^2 Q q / 2$ (Q – квадрупольный момент ядра), уравнение (3) можно переписать:

$$C = (2\pi\nu')^2 / 3, \quad (3')$$

где ν' – вклад в резонансную частоту, создаваемый “неподвижной” группой CH_3 . В случае комплекса $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ оценка показывает, что этот вклад для разных линий ^{35}Cl почти одинаков и составляет ~10–12 кГц (табл. 2).

Перейдем к рассмотрению температурной зависимости резонансной частоты ядер хлора. В молекулярных кристаллах, к которым относится и рассматриваемый комплекс, частота ЯКР на хлоре определяется средним значением ГЭП на резонирующих ядрах, которое обусловлено вращательными качаниями (либрациями) молекул, и обычно изменяется с увеличением температуры по параболическому закону:

$$\nu(T) = A_0 - A_1 T - A_2 T^2 \quad (4)$$

во всем диапазоне температур наблюдения сигнала. Характер зависимости (4) нарушается, если молекулярные либрации переходят в режим сильного ангармонизма или в кристалле развиваются воздействующие на квадрупольные ядра термически активируемые скачкообразные молекулярные движения, частота которых с ростом температуры становится достаточно большой, чтобы обеспечить дополнительное усреднение ГЭП на резонирующих ядрах [9].

В соединении $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ для двух низкочастотных линий ^{35}Cl , имеющих очень малый “начальный” температурный коэффициент частоты (рис. 1), наблюдается нарушение соотношения (4) при росте температуры. Поскольку зависимость $T_1(T)$ в этом комплексе обнаруживает наличие невалентных взаимодействий реориентирующей CH_3 -группы с атомами хлора, можно полагать, что аномальное поведение зависимостей $\nu(T)$ обусловлено второй причиной. Как и следовало ожидать, постепенное усреднение вклада q' от

CH_3 -группы при ее реориентации до нового (меньшего) значения, приводящее к более резкому уменьшению резонансной частоты ядер хлора, происходит при температурах более высоких, чем температура максимума ($T_{\max} \approx 235$ К) зависимости (2), определяемая соотношением $\omega\tau_c = 1$, т.е. тогда, когда частота реориентаций начинает превышать частоту ЯКР. Также понятно, что ввиду малости вклада q' эффект дополнительного усреднения ГЭП может наблюдаться только на фоне достаточно слабой основной зависимости $\nu(T)$, поэтому визуальный эффект отсутствует для ядер $\text{Cl}_{\max}$, имеющих значительно больший начальный температурный коэффициент частоты по сравнению с ядрами Cl_{av} и $\text{Cl}_{\min}$ (рис. 1).

Как показано в работе [9], количественный анализ изменения зависимости $\nu(T)$ в рассматриваемом случае можно провести с помощью температурной зависимости величины стандартного отклонения экспериментальных точек (σ) от аппроксимирующей их кривой (4). В случае появления нового (дополнительного) термически активированного вклада в $\nu(T)$, а следовательно, изменения закона (4), величина σ заметно растет при увеличении числа экспериментальных точек (начиная с низких температур), аппроксимируемых уравнением (4). Если сопоставить получаемому каждый раз значению σ температуру последней точки обрабатываемого температурного интервала [9], мы получим зависимость $\sigma(T)$. На рис. 3 такая зависимость показана для ядер Cl_{av} с наиболее слабым начальным температурным изменением частоты ЯКР. Эта зависимость дает количественную оценку температурного диапазона, в котором справедливо квазигармоническое приближение (4) при описании поведения $\nu(T)$. Для всех линий верхняя граница этого диапазона составляет ~240 К. Заметим, что к такому же результату приводит расчет температурной зависимости температурного коэффициента частоты ($\Delta\nu/\Delta T$) для ядер Cl_{av} и $\text{Cl}_{\min}$ с небольшим начальным его значением (см. рис. 3). Для ядер $\text{Cl}_{\max}$ с существенно более сильной зависимостью $\nu(T)$ поведение температурного коэффициента практически не выявляет аномалии, тогда как зависимость $\sigma(T)$ ее “чувствует”.

Определив в интервале 77–240 К параметры уравнения (4) (они приведены в табл. 2) и найдя разность между точками экспериментальной кривой $\nu(T)$ и рассчитанной с этими параметрами и экстраполированной на высокие температуры, мы должны получить чистый вклад $\Delta\nu(T)$ в зависимость $\nu(T)$, обусловленный рассматриваемым реориентационным механизмом в данном соединении (для ядер Cl_{av} и $\text{Cl}_{\min}$ температурная зависимость этой разности показана на рис. 1). Видно, что при высоких температурах значения $\Delta\nu$ превышают величину ν' , которую может обеспечить взаимодействие с CH_3 -группой. Следовательно,

рассмотренный здесь механизм, связанный с реориентацией симметричной метильной группы, объясняет аномальное поведение $\nu(T)$ ^{35}Cl в исследуемом комплексе только частично. Отсюда можно заключить, что реально наблюдаемое при высоких температурах изменение ГЭП на ядрах хлора в рассматриваемом комплексе связано с влиянием более сложного механизма, например, реориентации всего этильного радикала. В этом случае реориентационный процесс происходит в неравноном ориентационном потенциале, и наблюдаемый модуляционный вклад в зависимость $T_1(T)$ может отражать значительно более сильные межгрупповые невалентные взаимодействия [9, 10], а следовательно, и существенно большую величину ν' . Это предположение заслуживает дальнейшей проверки.

Таким образом, полученный объем экспериментальных данных позволил разделить вклады различных молекулярных движений в температурное поведение параметров квадрупольного резонанса ядер ^{35}Cl в кристаллическом комплексе $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$, в результате уточнено значение энергии активации псевдовращения в этом соединении. В предположении о существовании межмолекулярных невалентных взаимодействий группы CH_3 с атомами хлора в данном комплексе удалось подробно исследовать возможность реориентационного движения этих групп посредством наблюдения модуляционных эффектов в температурной зависимости скорости квадрупольной спин-решеточной релаксации ядер хлора. Величина наблюдаемых эффектов позволила сделать удовлетворительную оценку количест-

венных параметров CH_3 -реориентаций, а также оценку вклада группы CH_3 в градиент электрического поля на ядрах ^{35}Cl . Показано, что реориентационное движение группы CH_3 со скоростью, превышающей частоту ЯКР, обуславливает аномальное поведение температурных зависимостей резонансных частот ядер ^{35}Cl . Однако в количественном отношении такое движение в случае симметричной группы может объяснить лишь часть эффекта, наблюдаемого в этих зависимостях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-32485а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кюнцель И.А. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 8. С. 575.
2. Соколов В.И. Введение в теоретическую стереохимию. М.: Наука, 1979. 243 с.
3. Кюнцель И.А. // Коорд. химия. 2000. Т. 26. № 3. С. 185.
4. Кюнцель И.А. // Там же. 2000. Т. 26. № 7. С. 506.
5. Кюнцель И.А., Мокеева В.А. // Вестн. Пермск. ун-та. Физика. 2000. Вып. 5. С. 36.
6. Okuda T., Furukawa Y., Negita H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. № 9. P. 2940.
7. Woessner D.E., Gutowsky H.S. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 2. P. 440.
8. Eguchi T., Chihara H. // J. Magn. Reson. 1988. V. 76. № 1. P. 143.
9. Кюнцель И.А., Мокеева В.А. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 8. С. 1416.
10. Polak M., Ailion D.C. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. № 7. P. 3029.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193:543.422.5/6:547.233.4:546,15'13''14'15

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И УСТОЙЧИВОСТЬ ИНТЕРГАЛОГЕНИДОВ
N-ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ
И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ© 2002 г. Г. В. Шилов*, О. Н. Кажева*, О. А. Дьяченко*, М. С. Черновьянц**,
С. С. Симонян**, В. Е. Гольева**, А. И. Пыщев***

*Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка

**Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону

***Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Ростовского государственного университета, Ростов-на-Дону

Поступила в редакцию 05.07.2001 г.

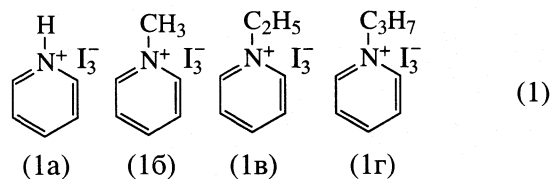
Впервые синтезированы иодогалогениды N-цетилпиридиния $N-C_{16}H_{33}PyXI_2$ ($X = Cl(I)$ и $Br(II)$). Реакцией двукратного обмена бромид-иона на иодид-ион в присутствии избытка иодида щелочного металла получен интергалогенид состава $N-C_{16}H_{33}PyI_3 : N-C_{16}H_{33}PyBrI_2 = 2 : 1$ (III). На основании данных квантово-химических расчетов (базис HW) в газовой фазе и спектрофотометрического исследования устойчивости соединений в хлороформных растворах установлена взаимосвязь между природой аниона и способностью удерживать молекулярный иод. Проведено рентгеноструктурное исследование полигалогенидов N-цетилпиридиния. Установлено, что кристаллическая структура солей I и II представляет собой упаковку равномерно чередующихся анионов I_2Cl^- или I_2Br^- и катионов $[(C_5H_5N)C_{16}H_{33}]^+$ соответственно для I и II. Катионы и анионы образуют стопки, параллельные оси а, которые состоят из трансляционно-идентичных молекул. В независимой части элементарной ячейки структуры соли III находятся два трииодид- и один диодбромид-анион, а также три катиона N-цетилпиридиния, различающихся конфигурационно.

Структурным особенностям и термодинамической устойчивости биологически активных соединений – интергалогенидов азотсодержащих органических катионов – уделяется значительное внимание [1, 2]. В ряде работ на основании результатов рентгеноструктурного анализа полигалогенидов пиридиниевых катионов и их конденсированных аналогов обсуждается влияние природы катиона на геометрию аниона [3]. Синтезированы полигалогениды азотсодержащих катионов, включающие асимметричный и симметричный тригалогенид-анионы. Авторами [3] установлено, что в твердой фазе система $PyHBr_3$ в результате сильного взаимодействия $N-H \cdots Br$ включает асимметричный анион Br_3^- . По данным [4] взаимодействие иода с 9-метилакридином в метилхлориде приводит к образованию соли $[ICH_2C_{13}H_8NH]_4I_8(I_5)_2$. Показано, что слабые взаимодействия, состоящие из $N-H \cdots I$ (анион) контактов, имеют место между катионом и анионом в кристаллической ячейке. Структура включает симметричный ($r(I1 - I2) = 2.94 \text{ \AA}$, $r(I2 - I3) = 2.91 \text{ \AA}$) и несимметричный ($r(I1 - I2) = 2.97 \text{ \AA}$, $r(I2 - I3) = 2.87 \text{ \AA}$) трииодид-ионы [4]. Сильные взаимодействия $N-H \cdots Cl$ обнаружены в диодхлориде 1,10-фенантролина [2].

Для проведения направленного синтеза ряда интергалогенидов цетилпиридиния и их последу-

ющего экспериментального исследования в растворе и кристаллическом состоянии нами предварительно проведены неэмпирические квантово-химические исследования модельных соединений состава: $N-RPyXI_2$, где $R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7$; $X = Cl, Br, I$.

Для установления связи между устойчивостью комплексов $N-AlkPyXI_2$ и длиной алкильного радикала составлен модельный ряд

МЕТОДИКА КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ
РАСЧЕТОВ

Поскольку в газофазной стабилизации рассмотренных гипервалентных систем решающая роль, очевидно, принадлежит донорно-акцепторным взаимодействиям, широкий спектр которых обсуждается интенсивно в последние годы в большом числе расчетных работ [5–7], их адекватное описание предъявляет и определенные требова-

Таблица 1. Разложение энергий взаимодействия (ΔE_{lm}) в системах PyCH_3XI_2 по схеме Китауры–Морокумы (базис NW), ккал/моль

x	$-E_{\text{es}}$	E_{ex}	$-E_{\text{pl}}$	$-E_{\text{ct}}^{\text{a}}$	$-E_{\text{ct}}^{\text{K}}$	$-E_{\text{mix}}$	$-\Delta E_{\text{lm}}$
Cl	71.88	10.85(11.48)	4.66	3.87(3.53)	0.23(0.10)	2.29(1.10)	72.08(69.78)
Br	69.93	9.31(9.74)	3.06	2.99(2.72)	0.18(0.05)	1.29(0.64)	68.14(66.66)
I	68.98	6.85(7.23)	1.26	1.77(1.63)	0.19(0.01)	-0.02(-0.41)	65.33(64.23)

Примечание. В скобках приведены значения с учетом суперпозиционной ошибки; энергии: E_{es} – электростатического взаимодействия, E_{ex} – обменного отталкивания, E_{pl} – поляризационная, E_{ct} – переноса заряда (для аниона и катиона), E_{mix} – составляющие более высоких порядков.

ния к уровню квантово-химических расчетов [5, 8, 9]. Первоначальная оптимизация геометрии проводилась ограниченным методом Хартри–Фока (RHF) в псевдопотенциальном базисе NW [10–12]. Полученные результаты были использованы в дальнейших расчетах по теории возмущений Мёллера–Плессе второго порядка (MP2). Оптимизация геометрии молекулярных структур, отвечающих стационарным точкам на поверхности потенциальной энергии, проводилась до величины градиента 10^{-5} а.е./Бор. Расчеты матриц силовых постоянных по программе GAMESS осуществлялись численно.

Все расчеты проведены в рамках программно-го комплекса GAMESS [13].

Энергии комплексообразования (ΔE_1 , ΔE_{lm}) и энергии донорно-акцепторных связей $\text{X} \cdots \text{I}_2$ (ΔE_2 , $\Delta E_{2\text{m}}$) рассчитывались с учетом и без учета суперпозиционной ошибки (табл. 1) как разности полных энергий комплексов и составляющих их изолированных молекул:

$$\Delta E_1(\Delta E_{\text{lm}}) = E(\text{KtXI}_2) - E(\text{Kt}^+) - E(\text{XI}_2^-),$$

$$\Delta E_2(\Delta E_{2\text{m}}) = E(\text{KtXI}_2) - E(\text{KtX}) - E(\text{I}_2).$$

Полные энергии ионов и молекул, используемые для оценки энергий взаимодействия ΔE_1 и ΔE_2 в комплексах, находились при оптимизации геометрии начальными параметрами, взятыми из конформаций, которые они имели в соответствующих ассоциатах. Энергии ΔE_{lm} и $\Delta E_{2\text{m}}$ в рамках схемы Морокумы рассчитывались без оптимизации геометрических параметров отдельных составляющих KtXI_2 . Перенос заряда в комплексах оценивался с использованием зарядов по Малликену ($\Delta q_{\text{M}}(\text{I}_3^-)$) и энергии переноса заряда (E_{ct}).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза. Бромид N-цетилпиридиния (3.84 г или 0.01 моль) растворяют при нагревании в 25 мл воды, содержащей 7 г (0.042 моль) иодида калия. Раствор охлаждают до 0°C, фильтруют и промывают водой. После высушивания получают 4г

кристаллического продукта, который вновь перекристаллизуют из 50 мл 20%-ного спирта с 1 г активированного угля и 1.7 г иодистого калия. После охлаждения получают 2.5 г светло-желтых кристаллов. Иодирование 0.0051 моля галогенидов N-цетилпиридиния проводят в 10 мл хлороформа 1.3 г (0.0051 моль) иода. Раствор упаривают и перекристаллизуют из пропанола-2. Выход ~70% продукта в виде темно-красных призм.

Спектрофотометрическое исследование. Электронные спектры хлороформных растворов с различным соотношением концентраций органического галогенида и молекулярного иода получали на спектрофотометре СФ-46 в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1.0 см (в области 30000–50000 cm^{-1}) и 5.0 см (в области 14000–30000 cm^{-1}). В качестве исходных использовали растворы 1.0×10^{-3} М галогенидов $\text{N-C}_{16}\text{H}_{33}\text{PyCl}$, $\text{N-C}_{16}\text{H}_{33}\text{PyBr}$, $\text{N-C}_{16}\text{H}_{33}\text{PyI}$ в смеси метанол-хлороформ (в соотношении 4 : 96) и 1.0×10^{-3} М раствор молекулярного иода в хлороформе. В реакционной серии меняли концентрацию молекулярного иода от недостатка до 3–4-х кратного избытка при постоянной концентрации (1.0×10^{-5} и 2.0×10^{-5} М) органического галогенида.

Рентгеноструктурное исследование. Кристаллы для рентгеноструктурного анализа получали медленным насыщением ацетонитрильного раствора иодогалогенида парами диэтилового эфира. Использовали автоматический четырехкружной дифрактометр КМ-4 KUMA DIFFRACTION, $\omega/2\theta$ -сканирование. Качество эксперимента контролировали проверкой двух стандартных отражений, интенсивности которых измеряли через каждые 50 рефлексов. В течение всего эксперимента интенсивности этих двух контрольных отражений оставались фактически постоянными.

Кристаллические структуры $\text{N-C}_{16}\text{H}_{33}\text{PyClI}_2$ (I), $\text{N-C}_{16}\text{H}_{33}\text{PyBrI}_2$ (II), $\text{N-C}_{16}\text{H}_{33}\text{PyI}_3$: $\text{N-C}_{16}\text{H}_{33}\text{PyBrI}_2$ состава 2 : 1 (III) определяли прямыми методами и последующими фурье-синтезами по программам SHELX-86 [14] и SHELXL-93 [15]. Структуры уточняли МНК в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов по комплексу программ SHELXL-93. Учет поглощения в

Таблица 2. Результаты расчетов геометрических (r_i , Å; углы, град) и энергетических ($E_{\text{ст}}$, ккал/моль; E_i , а.е.) характеристик систем (1)

R	HW	$r(\text{H}^*-\text{I1})$	$r(\text{I1}-\text{I2})$	$r(\text{I2}-\text{I3})$	$\angle \text{I1I2I3}$	$\angle \text{C(N)H}^*\text{I1}$	$-\Delta q_{\text{M}}(\text{XI}_2)$	$-\Delta E_1$	$-\Delta E_{1\text{m}}$	$-\Delta E_2$	$-\Delta E_{2\text{m}}$
H	RHF	2.402	3.346	2.927	173.81	172.48	0.1659	0.1128	0.1189	0.0143	0.0172
	RHF/MP2	2.304	3.321	3.008	173.46	173.40	0.2311	0.1209	0.1172	0.0179	0.0219
CH_3	RHF	3.419	3.138	3.047	168.43	108.52	0.0376	0.1017	0.1041	0.0235	0.0374
	RHF/MP2	3.374	3.175	3.118	167.05	109.87	0.0702	0.1079	0.1036	0.0309	0.0453
C_2H_5	RHF	3.377	3.138	3.047	168.50	111.36	0.0361	0.1002	0.1026	0.0229	0.0377
	RHF/MP2	3.298	3.177	3.118	167.02	113.93	0.0695	0.1064	0.1091	0.0302	0.0454
C_3H_7	RHF	3.276	3.144	3.043	168.81	117.01	0.0346	0.0994	0.1018	0.0222	0.0373
	RHF/MP2	3.194	3.180	3.117	167.08	119.89	0.0674	0.1054	0.1083	0.0290	0.0453

Примечание. Угол $\text{NH}^*\text{I1}$ приведен для $\text{R}=\text{H}$; для $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ представлен угол $\angle \text{CH}^*\text{I1}$.

кристаллах I–III производили по программе DIFABS [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным квантово-химических расчетов наиболее выгодной конфигурацией соединения (1а) является структура с сильным взаимодействием $\text{N}-\text{H}\cdots\text{I}$ (рис 1а), приводящим в газовой и кристал-

лической [4] фазах к нарушению симметрии аниона, а также некоторому увеличению длины связи $\text{N}-\text{H}^*$ (табл. 2). В то же время в соединениях (1б)–(1г) невозможно подобное взаимодействие, что приводит к изменению координации аниона (см. рис. 1б–1г, табл. 2).

В ряду (1) при переходе от соединения (1а) к (1б) наблюдается резкое снижение энергии ста-

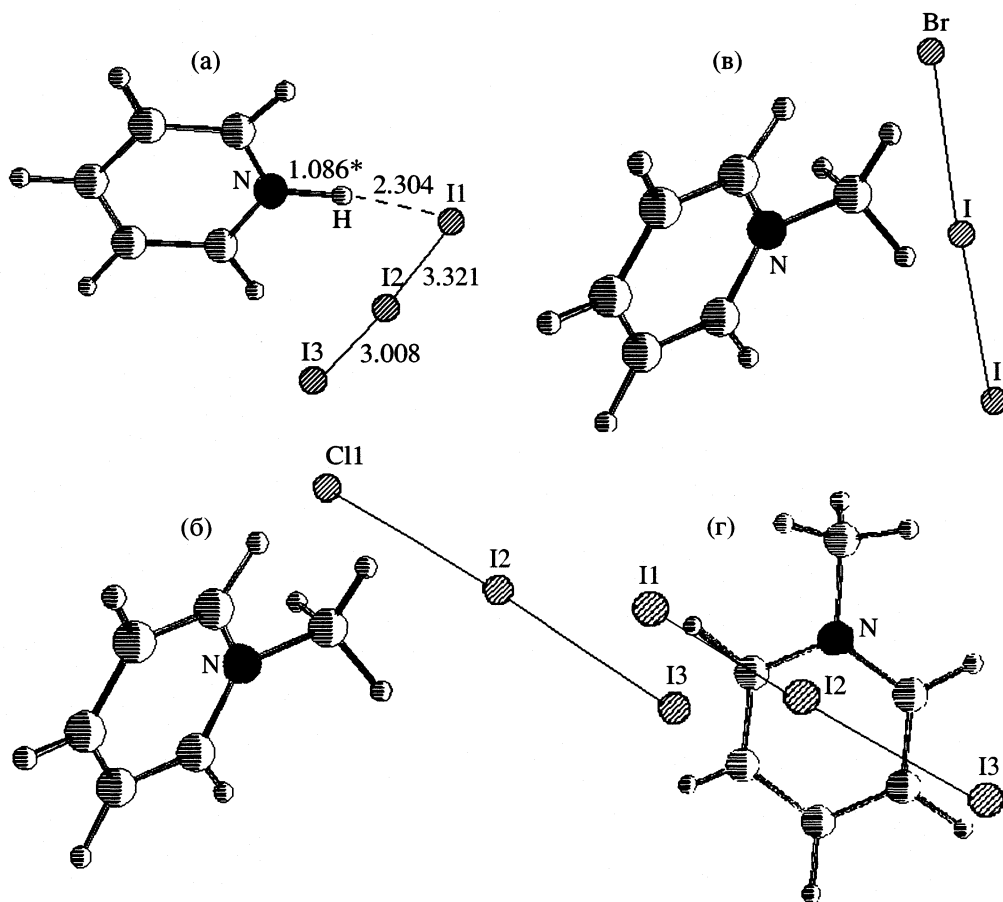
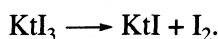


Рис. 1. Структурные формулы соединений (1а) и ряда (2), базис HW с MP2; приведены длины связей в Å.

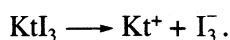
Таблица 3. Результаты расчетов геометрических (r , Å; углы, град) и энергетических (E_{ct} , ккал/моль; E_i , а.е.) характеристик систем (2)

X	HW	$r(C-H^*)$	$r(H^*-X1)$	$r(X1-I2)$	$r(I2-I3)$	$\angle X1I2I3$	$\angle CH^*X1$	$-\Delta q_M(XI_2)$	$-E_{ct}$	$-\Delta E_1$	$-\Delta E_{1m}$	$-\Delta E_2$	$-\Delta E_{2m}$
Cl	RHF	1.080	2.334	2.862	2.949	174.28	159.34	0.1098	4.10	0.1097	0.1149	0.0237	0.0285
	RHF/MP2	1.097	2.320	2.864	3.023	173.64	158.73	0.1452	4.47	0.1154	0.1133	0.0301	0.0354
Br	RHF	1.077	2.622	3.027	2.969	172.32	149.36	0.0874	3.18	0.1049	0.1086	0.0224	0.0289
	RHF/MP2	1.095	2.535	3.033	3.045	171.66	154.29	0.1282	3.74	0.1110	0.1071	0.0292	0.0358
I	RHF	1.073	3.419	3.138	3.047	168.43	108.52	0.0376	1.96	0.1017	0.1041	0.0235	0.0374
	RHF/MP2	1.089	3.374	3.175	3.118	167.05	109.87	0.0702	2.46	0.1079	0.1036	0.0309	0.0453

билизации $\Delta E_1(\Delta E_{1m})$ и одновременное повышение $\Delta E_2(\Delta E_{2m})$, что отвечает ослаблению взаимодействия катиона с анионом и одновременному упрочению связи I1I2 (табл. 2, рис. 1а, г). Из анализа расчетных данных следует, что соединение (1а), для которого величины $\Delta E_1(\Delta E_{1m})$ максимальны, а ΔE_2 и ΔE_{2m} минимальны, склонно к распаду по схеме:



Очевидно, что комплексные соединения при переходе от протонированного к N-алкилированному гетероциклу прочнее удерживают молекулярный иод и более склонны к распаду по схеме:



Это отражается в стремлении фрагмента I_3^- к структуре с выровненными связями (см. рис. 1г).

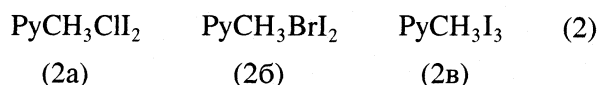
Увеличение числа атомов углерода в алкильной цепочке пиридинового фрагмента (1б–1г) практически не влияет на величины $\Delta E_1(\Delta E_{1m})$ и $\Delta E_2(\Delta E_{2m})$ и геометрию аниона (см. табл. 2). Так, устойчивость трийодидов N-децил- и N-цетилпиридиния в хлормном растворе практически одинакова (константы устойчивости β_1 , определенные спектрофотометрическим методом, равны соответственно $(8.8 \pm 1.0) \times 10^4$ и $(10 \pm 0.8) \times 10^4$) [17].

Итак, в газовой фазе или неполярной среде все рассмотренные нами комплексы KtI_3 можно расположить в ряд по возрастанию энергии стабилизации $\Delta E_2(\Delta E_{2m})$:



В настоящей работе мы также проанализировали электронное строение и тенденции в изменении устойчивости в ряду смешанных галогенидов $KtXI_2$ для $X = Cl$ и Br . Полученные результаты свидетельствуют о сохранении приведенной выше тенденции для случаев $X = Cl, Br$.

Для оценки влияния природы аниона на устойчивость комплекса $KtXI_2$ ($X = Cl, Br, I$) составлен модельный ряд:



Анализ энергий взаимодействий гетерокатиона с анионами XI^- ($\Delta E_1, \Delta E_{1m}$) и энергий взаимодействий системы KtX и I_2 ($\Delta E_2, \Delta E_{2m}$) (см. табл. 3) позволяет установить связь между природой аниона и способностью комплекса $KtXI_2$ высвобождать молекулярный иод. При переходе от соединения (2а) к (2в) наблюдается закономерное снижение $\Delta E_1(\Delta E_{1m})$ и повышение ($\Delta E_2, \Delta E_{2m}$), при этом изменяется пространственное расположение аниона относительно катиона (табл. 3, рис. 1).

Таким образом, в ряду (2) при переходе от диодхлорида к трийодиду наблюдается одновременное ослабление взаимодействия $CH_3Py^+ \cdots XI_2^-$ и упрочение связи $X1 \cdots I2$, что стабилизирует анион и снижает возможность высвобождения молекулы иода из комплекса $KtXI_2$ ($X = Cl, Br, I$).

Ранее при исследовании реакции комплексообразования иодидов азотсодержащих катионов (тетраалкиламмония, N-метилуротропиния, 1,3-диалкилбензимидазолия и N-алкилпиридиния) с молекулярным иодом было установлено, что природа азотсодержащих катионов оказывает существенное влияние на возможность образования полииодидных структур. Установлено, что иодиды тетраалкиламмония и 1,3-бензимидазолия координируют в растворе одну молекулу иода, а иодиды N-алкилпиридиния и N-метилуротропиния – дополнительную (вторую) молекулу иода с образованием пентаиодидных KtI_5 -структур [17].

Для выявления изменения координирующей способности галогенид-иона изучен ряд иодогалогенидов N-цетилпиридиния $N-C_{16}H_{33}PyXI_2$ ($X = Cl, Br, I$). Спектрофотометрическим методом исследовано равновесие в системе галогенид

Таблица 4. Результаты спектрофотометрического исследования комплексообразования системы $I_2-N-C_{16}H_{33}PyX$

$I_2-N-C_{16}H_{33}PyCl$				$I_2-N-C_{16}H_{33}PyBr$			
$c_{KlCl} : c_{I_2}$	$c_{I_2} \times 10^5, M$	$[I_2] \times 10^5, M$	$\bar{n}_{I_2}$	$c_{KlBr} : c_{I_2}$	$c_{I_2} \times 10^5, M$	$[I_2] \times 10^5, M$	$\bar{n}_{I_2}$
1.0 : 0.2	1.0	0.27	0.146	1.0 : 0.2	1.0	0.81	0.039
1.0 : 0.3	1.5	0.27	0.246	1.0 : 0.4	2.0	1.15	0.170
1.0 : 0.5	2.5	1.35	0.230	1.0 : 0.6	3.0	1.84	0.232
1.0 : 0.9	4.5	3.79	0.142	1.0 : 0.8	4.0	2.64	0.272
1.0 : 1.0	5.0	4.16	0.168	1.0 : 1.2	6.0	4.37	0.326
1.0 : 1.2	6.0	4.97	0.206	1.0 : 1.5	7.5	5.40	0.420
1.0 : 1.5	7.5	6.40	0.220	1.0 : 2.0	10.0	7.82	0.436
1.0 : 2.0	10.0	8.60	0.280	1.0 : 3.0	15.0	12.2	0.560
1.0 : 3.0	15.0	13.03	0.394	1.0 : 4.0	20.0	16.8	0.640

$N-C_{16}H_{33}PyX$ – молекулярный иод в хлороформе. Определение количества молекул иода, координируемых галогенидами цетилпиридиния, выполнено с использованием среднеиодного числа $\bar{n}_{I_2}$ [18]:

$$\bar{n}_{I_2} = (c_{I_2} - [I_2]) / c_{KlX}, \quad (3)$$

здесь c_{I_2} и $[I_2]$ – общая и равновесная концентрации иода, c_{KlX} – общая концентрация галогенида.

В растворах интергалогенидов N-цетилпиридиния, в электронных спектрах которых полоса поглощения свободного иода не перекрывается полосой переноса заряда интергалогенидов XI_2^- , равновесная концентрация иода $[I_2]$ определялась непосредственно по интенсивности поглощения молекулярного иода ($\lambda = 520$ нм, $lg \epsilon = 3.00 \pm 0.05$).

При исследовании комплексообразования в системе $N-C_{16}H_{33}I - I_2$ концентрация свободного иода рассчитывалась после выделения его индивидуальной полосы поглощения из контура электронного спектра разложением суммарной спектральной кривой на гауссовы составляющие [1,4]: полосу поглощения трииодид- и пентаиодид-ионов ($\lambda = 367$, $lg \epsilon = 4.60 \pm 0.04$) и полосу поглощения молекулярного иода.

Для каждой равновесной концентрации иода рассчитывалось соответствующее значение функции $\bar{n}_{I_2}$ по формуле (3). Вид зависимости среднеиодного числа от равновесной концентрации (табл. 4) молекулярного иода позволяет сделать вывод о механизме комплексообразования и предельном количестве молекул иода (табл. 4), координируемых молекулой галогенида в хлороформном растворе: одна – для $X = Cl, Br$ и две – для $X = I$.

Значения констант устойчивости диiodхлорида и диiodбромидида N-цетилпиридиния рассчитывались МНК по уравнению,

$$\bar{n}_{I_2} / (1 - \bar{n}_{I_2}) = \beta_1 [I_2],$$

а пентаиодида – по уравнению, описывающему процесс одновременной координации молекулой органического иодида двух молекул иода [18]:

$$\frac{\bar{n}_{I_2}}{(1 - \bar{n}_{I_2})[I_2]} = \beta_1 + \beta_2 \frac{2 - \bar{n}_{I_2}}{1 - \bar{n}_{I_2}} [I_2].$$

На основе данных квантово-химических расчетов ограниченным методом Хартри–Фока с базисом HW и спектрофотометрического исследования относительной устойчивости интергалогенидов N-цетилпиридиния $N-C_{16}H_{33}PyXI_2$ ($X = Cl, Br, I$) показано, что при переходе от диiodхлорида к трииодиду стабильность соединений возрастает и снижается способность высвобождать молекулярный иод.

При исследовании структуры полигалогенидов цетилпиридиния в твердой фазе необходимо учитывать, что слабые и сильные трехцентровые взаимодействия $C \cdots H \cdots X$ носят более выраженный характер в жидкостях и кристаллах, чем в изолированных системах, исследуемых квантово-химическими методами [19]. Это указывает на важную роль дальнедействующих взаимодействий в цепях или структурах с водородными связями, ответственных за формирование кристаллической структуры, например, диiodхлорида 1,10-фенантролина [2]. По данным [4], в кристаллической структуре соли $[CH_3C_{13}H_8NH]_2I_7I_5$ органические катионы располагаются внутри пространства, ограниченного анионными цепочками, способствуя объединению полииодидных цепочек через слабые взаимодействия $N-H \cdots I$ с центральными атомами анионов I_5^- .

В настоящее время известна лишь кристаллическая структура одной соли, содержащей катион N-цетилпиридиния, – $(C_{21}H_{33}N)_2(PdCl_4)$ [20]. Поэтому для установления геометрической конфигурации полигалогенидов N-цетилпиридиния и места координации аниона органическим катионом в

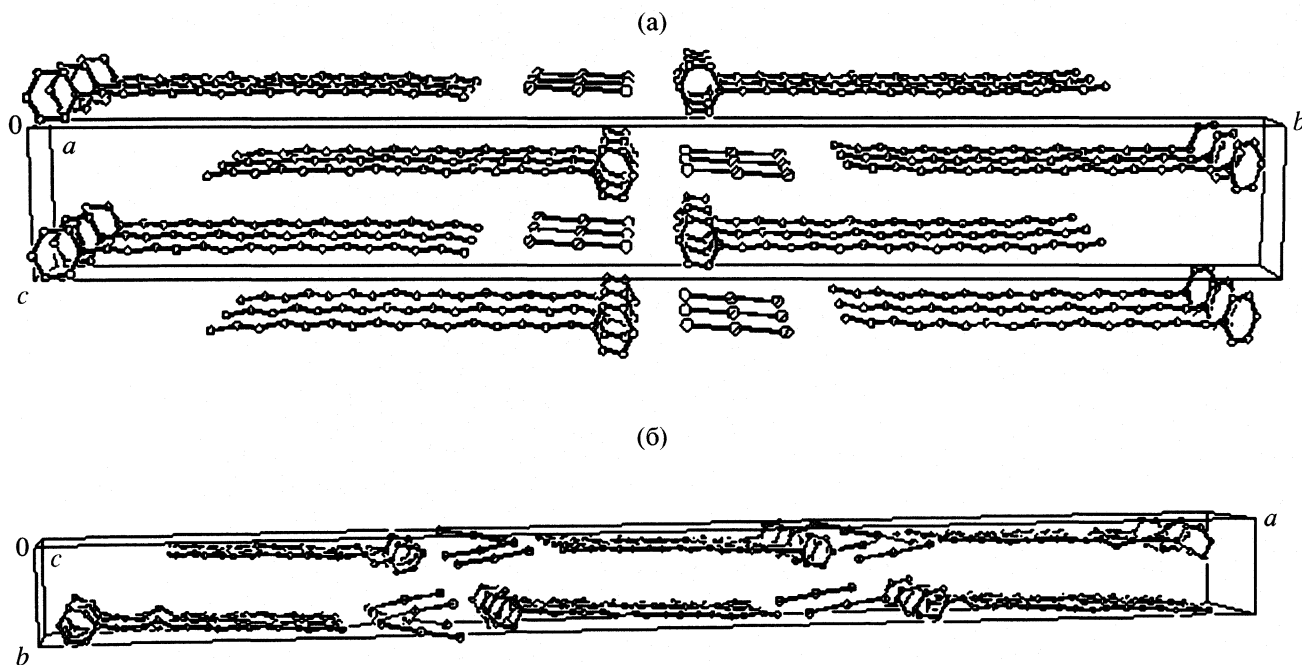


Рис. 2. Фрагменты кристаллической структуры соединений $N-C_{16}H_{33}PyXI_2$, $X = Cl, Br$ (а) и I (б).

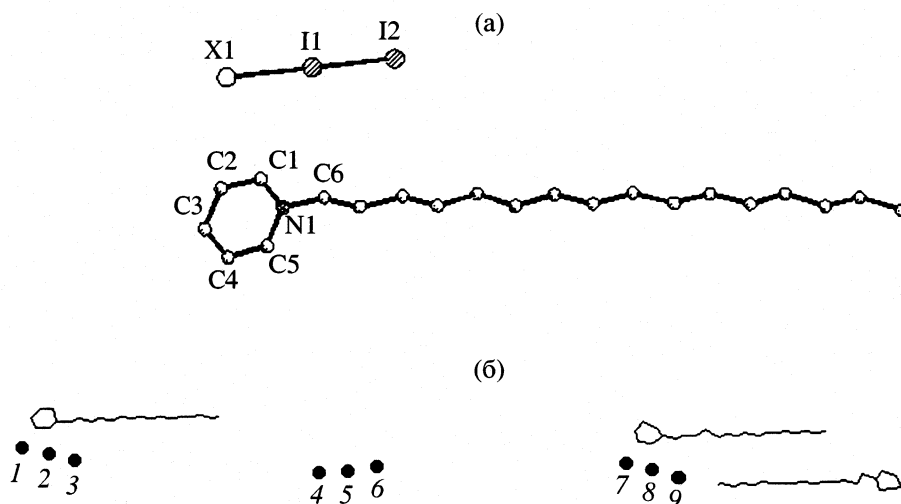


Рис. 3. Обозначения атомов в катионах $N-C_{16}H_{33}Py^+$ и анионах ClI_2^- в I, BrI_2^- в II (а) и BrI_2^- и I_3^- в III (б).

кристаллической фазе выполнено рентгеноструктурное исследование солей I–III.

Соли I и II изоструктурны. Кристаллическая структура солей I и II представляет собой упаковку равномерно чередующихся анионов $(I_2Cl)^-$ или $(I_2Br)^-$ и катионов $[(C_5H_5N)C_{16}H_{33}]^+$ соответственно для I и II (рис. 2а). Катионы и анионы образуют стопки, параллельные оси a и состоящие из трансляционно идентичных молекул. Катионные и анионные стопки чередуются вдоль оси b и образуют слои, параллельные плоскости ab . Длины связей и величины валентных углов для соедине-

ний I и II представлены в табл. 5. Обозначения атомов для I и II приведены на рис. 3а.

Кристаллическая структура соли III представляет собой упаковку равномерно чередующихся вдоль оси a анионов I_3^- и катионов $[(C_5H_5N)C_{16}H_{33}]^+$ (рис. 2б). В независимой части элементарной ячейки находятся два трииодид-аниона и один диодобромид-анион, а также три катиона N-цетилпиридиния, различающихся конфигурационно (рис. 3б). Длины связей и величины валентных углов представлены в табл. 6. Обозначения атомов приведены на рис. 3а, б.

Таблица 5. Основные структурные характеристики соединений I-II

Длина связи, Å	I	II	Углы, град	I	II
N1-C1	1.33(8)	1.41(3)	X1-I1-I2	179.35(7)	178.75(8)
N1-C5	1.34(2)	1.51(2)	I1-X1-N1	74.99(2)	71.60
N1-C6	1.43(4)	1.56(2)	C1-N1-X1	32(3)	14(1)
C1-C2	1.36(2)	1.45(3)	X1-N1-C1-C2	127(2)	115(2)
C2-C3	1.39(2)	1.42(2)	C1-N1-C5	120(3)	134(3)
C3-C4	1.34(2)	1.44(2)	N1-C5-C4	120(2)	114(2)
C4-C5	1.35(2)	1.48(2)	N1-C1-C2	121(2)	97(2)
N1-X1	4.56(5)	4.56(3)	C1-C2-C3	118(2)	137(2)
X1-I1	2.73(9)	2.85(6)	C5-C4-C3	119(2)	115(2)
I1-I2	2.76(4)	2.77(5)	C2-C3-C4	120(3)	117(3)

Таблица 6. Основные структурные характеристики соединения III (длины связей, Å; углы, град)

Связи, углы	III'	Связи, углы	III''	Связи, углы	III'''
N1-C1	1.46(2)	N1-C1	1.42(1)	N1-C1	1.43(4)
N1-C5	1.43(5)	N1-C5	1.50(2)	N1-C5	1.42(4)
N1-C6	1.53(2)	N1-C6	1.49(2)	N1-C6	1.50(4)
C1-C2	1.48(3)	C1-C2	1.47(3)	C1-C2	1.43(4)
C2-C3	1.47(2)	C2-C3	1.50(4)	C2-C3	1.48(4)
C3-C4	1.50(5)	C3-C4	1.47(4)	C3-C4	1.43(4)
C4-C5	1.47(3)	C4-C5	1.48(4)	C4-C5	1.43(4)
N1-I1	5.06(1)	N1-Br1	5.37(2)	C1-N1-C5	106(3)
I1-I2	2.92(3)	Br7-I8	2.85(1)	N1-C5-C4	124(4)
I2-I3	2.92(3)	I8-I9	2.75(2)	N1-C1-C2	129(4)
I1-I2-I3	169.16(3)	Br7-I8-I9	176.7(3)	C1-C2-C3	101(3)
I2-I1-N1	51.69(1)	I8-Br7-N1	52.6(3)	C5-C4-C3	113(4)
C1-N1-I1	68(2)	C1-N1-Br7	45.3(8)	C2-C3-C4	126(3)
I1-N1-C1-C2	60(3)	Br7-N1-C1-C2	75.8(6)	I4-I5	2.88(2)
C1-N1-C5	129(2)	C1-N1-C5	134(3)	I5-I6	3.06(9)
N1-C5-C4	97(2)	N1-C5-C4	96(4)	I4-I5-I6	176(2)
N1-C1-C2	130(3)	N1-C1-C2	112(4)		
C1-C2-C3	100(2)	C1-C2-C3	112(4)		
C5-C4-C3	134(2)	C5-C4-C3	138(5)		
C2-C3-C4	124(4)	C2-C3-C4	103(6)		

Примечание. Соединения III' (N-C₁₆H₃₃PyI₃), III'' (N-C₁₆H₃₃PyBrI₂) и III''' (N-C₁₆H₃₃PyI₃) входят в состав смешанного интергалогенида III.

Шестичленные циклы в соединениях I и II имеют практически плоскую конфигурацию, максимальный и минимальный выходы атомов C и N из их усредненных плоскостей составляют соответственно +0.004 и -0.03 Å для I и +0.09 и -0.11 Å для II. В случае соли III эти значения значительно выше и равны для различных N-цетилпиридиновых циклов +0.10 и -0.07, +0.17 и -0.29, +0.22 и -0.17 Å.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32694а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гриценко В.В., Дьяченко О.А., Черновьянц М.С. и др. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 1. С. 142.

2. Wang, Yan-Qia // *Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun.* 1999. V. C 55(9). P. 1503.
3. Gabes W., Stufkens D.I., Gerding H. // *J. Mol. Struct.* 1973. V. 17. P. 329.
4. Rimmer E.L., Bailey R.D. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II.* 1998. P. 2557.
5. Миняев Р.М. // *Журн. физ. химии.* 2000. Т. 74. № 1. С. 110.
6. Haaland A. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990. B. 28. S. 992.
7. Курамишин А.И., Мушкин В.Б., Карпенко Е.А. // *Журн. общ. химии.* 2001. Т. 71. № 3. С. 215.
8. Minyaev R.M. // *Chem. Phys. Lett.* 1992. V. 188. P. 203.
9. Schwerdtfeger P. // *P. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 2668.
10. Hay P.J., Wadt W.R. // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. P. 270.
11. Binkley J.S., Pople J.A., Hehre W.J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 939.
12. Dobbs K.D., Hehre W.J. // *J. Comput. Chem.* 1986. V. 7. P. 359.
13. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // *Ibid.* 1993. V. 14. P. 1347.
14. Sheldrick G.M. // *SHELX-86. Program for the Solution of Crystal Structures.* Gottingen Univ., Germany, 1986.
15. Sheldrick G.M. // *SHELXL 93. Program for the refinement of Crystal Structure.* Gottingen Univ., Germany, 1993.
16. Walker U., Stuart D. // *Acta Crystallogr.* 1983. V. 39A. № 1. P. 158.
17. Подгорная Е.Б. Спектро-химическое исследование и анализ органических азотсодержащих полииодидов новых биологически активных соединений. Дис. ... канд. хим. наук. г. Ростов-на-Дону: РГУ, 1999. 169 с.
18. Черновьянц М.С., Подгорная Е.Б., Пыщев А.И., Щербаков И.Н. // *Журн. общ. химии.* 1998. Т. 68(130). № 5. С. 822.
19. Межмолекулярные взаимодействия от двухатомных молекул до биополимеров / Под ред. А.М. Бродского. М.: Мир, 1981.
20. Neve F., Crispini A., Armentano S., Francescangeli O. // *Chem. Materials.* 1998. № 10. P. 1904.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.7:541.45

КОМПЬЮТЕРНЫЙ РАСЧЕТ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ ЖЕСТКИХ СФЕР ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ОТНОШЕНИЯХ РАДИУСОВ И МАСС ЧАСТИЦ

© 2002 г. Д. К. Белашенко

Московский институт стали и сплавов

Поступила в редакцию 29.08.2001 г.

Методом молекулярной динамики исследованы коэффициенты самодиффузии компонентов и коэффициенты взаимной диффузии в двухкомпонентной системе жестких сфер при различных отношениях радиусов и масс частиц. Модели содержали по 2997 частиц в основном кубе с периодическими граничными условиями. В одном прогоне просчитывали от 120000 до 200000 упругих столкновений шаров. Получены уравнения, позволяющие рассчитать диффузионные характеристики при заданных температуре и суммарном коэффициенте упаковки. Отмечено, что при близких размерах атомов и одинаковых массах частиц коэффициенты самодиффузии с хорошей точностью обратно пропорциональны радиусам атомов, т.е. следуют соотношению Стокса–Эйнштейна. Различие масс частиц приводит к относительному росту коэффициента самодиффузии более легкого компонента. Коэффициент взаимной диффузии может изменяться довольно сильно при изменении концентрации в области разбавленных растворов.

Анализ многочисленных данных по диффузии в двухкомпонентных расплавах показывает, что коэффициенты диффузии зависят от соотношений размеров частиц компонентов и от их масс. Однако роль этих двух факторов по отдельности до сих пор не вполне ясна. Хорошо известно соотношение Стокса–Эйнштейна для связи коэффициента самодиффузии компонента с вязкостью жидкости:

$$D_i = kT/6\pi\mu r_i, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура, μ – динамическая вязкость жидкости и r_i – радиус частиц i -го компонента. Если бы это соотношение было верным, то коэффициенты самодиффузии не зависели бы от массы частиц и были обратно пропорциональны их радиусам. Однако на самом деле коэффициенты самодиффузии зависят от массы, о чем свидетельствует, например, разница этих коэффициентов при диффузии изотопов в жидком металле [1, 2]. Зависимость же коэффициентов самодиффузии от размеров частиц также может быть более сложной, чем это предсказывает уравнение Стокса–Эйнштейна.

При измерениях коэффициентов диффузии методом химического анализа обычно рассчитывается коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}$. Он связан с коэффициентами самодиффузии компонентов D_i соотношением [2, 3], симметричным по отношению к перестановке индексов 1 и 2:

$$\tilde{D} = (x_1 D_2 + x_2 D_1) F \partial \ln a_1 / \partial \ln x_1, \quad (2)$$

где x_i – атомные доли компонентов, a_i – термодинамическая активность. Производная $\partial \ln a_1 / \partial \ln x_1 = \partial \ln a_2 / \partial \ln x_2$ называется термодинамическим множителем. Комбинация $(x_1 D_2 + x_2 D_1)$ возникает из-за того, что при взаимной диффузии компонентов появляется направленный макроскопический поток жидкости, компенсирующий переносимые компонентами объемы. Множитель F учитывает корреляционный эффект при диффузии в расплавах, а именно увлечение атомов ближайшими соседями, диффундирующими в ту же или в противоположную сторону, в зависимости от того, частицы какого компонента преобладают в первой координационной сфере данного атома [4–6]. В системах, близких к идеальным (в том числе в системах жестких сфер), и множитель F , и термодинамический множитель близки к единице и их можно не учитывать. Что касается систем с заметными отклонениями от идеальности, то, как показано в [4–6] на примере расплавов систем Sb–Sn, Sn–Zn, Cd–Pb, Cd–Sb, In–Sb, при не слишком сильных отклонениях эти два множителя практически гасят друг друга и могут быть исключены из уравнения (2).

Коэффициенты самодиффузии компонентов двойного расплава можно определить экспериментально либо с использованием радиоизотопов, либо методом спин-эхо. Ошибка таких измерений составляет обычно 5–10%. Разные изотопы данного элемента имеют разную массу, так что в этом случае должен наблюдаться изотопный эффект.

С более высокой точностью можно рассчитывать коэффициенты самодиффузии компьютер-

ными методами, если известны потенциалы межчастичного взаимодействия. В настоящей работе процессы самодиффузии и взаимной диффузии в двухкомпонентных растворах исследованы методом молекулярной динамики. В качестве объекта выбрали систему с наиболее простыми межчастичными потенциалами – систему жестких сфер (СЖС).

Случай низкой плотности

Рассмотрим систему жестких шариков различного диаметра. Обозначим коэффициент взаимной диффузии в такой системе через D . В случае малых коэффициентов упаковки можно получить приближенное выражение для коэффициентов самодиффузии компонентов, отличающихся только радиусом частиц. Частица с радиусом r_1 , движущаяся со скоростью v , сталкивается за единицу времени с частицами того же радиуса, если они попадают в цилиндр длины v и радиуса $2r_1$. Число таких частиц равно $n x_1 v \pi (2r_1)^2$, где n – число всех частиц в единице объема, x_1 – атомная доля первого компонента. Такова же, следовательно, частота столкновений 1–1. Аналогично, частота столкновений 1–2 равна $n x_2 v \pi (r_1 + r_2)^2$. Общая частота столкновений частиц 1-го компонента v_1 равна сумме этих частот, и средняя длина свободного пробега составляет:

$$l_1 = \frac{v}{v_1} = \frac{1}{\pi n x_1 (2r_1)^2 + x_2 (r_1 + r_2)^2}. \quad (3)$$

Используя формулу теории газов для коэффициента самодиффузии $D = l v / 3$, находим коэффициент самодиффузии 1-го компонента:

$$D_1 = (1/3) \frac{v_1}{\pi n x_1 (2r_1)^2 + x_2 (r_1 + r_2)^2}. \quad (4)$$

Соответственно, для 2-го компонента получим:

$$D_2 = (1/3) \frac{v_2}{\pi n x_2 (2r_2)^2 + x_1 (r_1 + r_2)^2}. \quad (5)$$

Введем суммарный коэффициент упаковки системы жестких сфер

$$\eta = (4\pi/3) n (x_1 r_1^3 + x_2 r_2^3) = (4\pi/3) n r_*^3, \quad (6)$$

где r_* – “приведенный радиус частиц”. Выражая отсюда концентрацию частиц n и подставляя ее в (4), (5), находим:

$$D_1 = (4/9) \frac{v_1}{\eta} \frac{x_1 r_1^3 + x_2 r_2^3}{x_1 (2r_1)^2 + x_2 (r_1 + r_2)^2}, \quad (7)$$

$$D_2 = (4/9) \frac{v_2}{\eta} \frac{x_1 r_1^3 + x_2 r_2^3}{x_2 (2r_2)^2 + x_1 (r_1 + r_2)^2}. \quad (8)$$

Среднюю скорость частиц с массой m можно записать, как $v = (3kT/m)^{1/2}$. Далее, в близких к идеальным растворах коэффициент взаимной диффузии равен:

$$\tilde{D} = x_2 D_1 + x_1 D_2. \quad (9)$$

Из (9) следует, что

$$\tilde{D} = (4/9) (3kT)^{1/2} \frac{1}{\eta} (x_1 r_1^3 + x_2 r_2^3) \times \frac{(m_1)^{1/2} x_1 s_1 + (m_2)^{1/2} x_2 s_2}{(m_1 m_2)^{1/2} s_1 s_2}, \quad (10)$$

где

$$s_1 = x_1 (2r_1)^2 + x_2 (r_1 + r_2)^2 \text{ и} \quad (11)$$

$$s_2 = x_2 (2r_2)^2 + x_1 (r_1 + r_2)^2.$$

Отношение коэффициентов самодиффузии в этом приближении равно $D_1/D_2 = (m_2/m_1)^{1/2} s_2/s_1$.

Обозначим через D_* коэффициент самодиффузии в однокомпонентной системе жестких сфер. При одинаковых радиусах $r_1 = r_2 = r$ и при равных массах $m_1 = m_2 = m$ из (10) получим:

$$D_* = (1/9) (3kT/m)^{1/2} (1/\eta) r. \quad (12)$$

Следовательно, безразмерное выражение $D_*(m/kT)^{1/2}/r$ должно зависеть только от коэффициента упаковки. Этот результат следует и из соображений теории размерностей.

Запишем коэффициент взаимной диффузии в системе с различными радиусами и массами частиц в аналогичном виде:

$$\tilde{D} = (1/9) (3kT/m_*)^{1/2} (1/\eta) r_{\text{eff}},$$

где r_{eff} – эффективный радиус частиц, а m_* – эффективная масса. Тогда при $T, \eta = \text{const}$,

$$(\tilde{D}/r_{\text{eff}}) m_*^{1/2} = (D_*/r) m^{1/2}. \quad (13)$$

Эффективный радиус зависит от концентрации и может существенно отличаться от фактических радиусов частиц. Полагая $m_1 = m_2 = m = m_*$, находим из (10) и (13) формулу для эффективного радиуса:

$$r_{\text{eff}} = 4(x_1 r_1^3 + x_2 r_2^3) \frac{x_1 s_1 + x_2 s_2}{s_1 s_2}. \quad (14)$$

При $r_1 = r_2 = r$ значение $r_{\text{eff}} = r$. Очевидно, что при $m_1 = m_2 = m$ величина $\tilde{D}(m)^{1/2}/r_{\text{eff}}$ должна зависеть только от температуры и коэффициента упаковки. Отношение же $(\tilde{D}/r_{\text{eff}})/(D_*/r)$ от температуры не зависит и при одном и том же коэффициенте упаковки должно быть равно единице.

Приведенные выше формулы симметричны относительно перестановки индексов 1 и 2. Они должны выполняться при малых значениях коэффициента упаковки, когда отсутствует корреляция между последовательными углами отклонения частиц при соударениях. Однако при характерных для простых жидкостей значениях $\eta \approx 0.45$ такая корреляция существенна [1]. Поэтому формулу для эффективного радиуса в (14), возможно, следует изменить, введя в нее дополнительный множитель. Он также должен быть симметричным и обращаться в единицу при равных радиусах частиц. Выберем его в симметричном виде:

$$\beta = 1 + \alpha \left(\frac{r_1 - r_2}{r_1 + r_2} \right)^2 \left(x_1 \frac{r_1}{r_2} + x_2 \frac{r_2}{r_1} \right), \quad (15)$$

где α – коэффициент, который может зависеть от коэффициента упаковки. Таким образом,

$$r_{\text{eff}} = 4(x_1 r_1^3 + x_2 r_2^3) \frac{x_1 s_1 + x_2 s_2}{s_1 s_2} \times \\ \times \left[1 + \alpha \left(\frac{r_1 - r_2}{r_1 + r_2} \right)^2 \left(x_1 \frac{r_1}{r_2} + x_2 \frac{r_2}{r_1} \right) \right]. \quad (16)$$

При $m_1 = m_2 = m$ и заданной температуре отношение $\tilde{D}/r_{\text{eff}}$ не должно зависеть от радиусов частиц, если коэффициент упаковки фиксирован. Отношение же $(\tilde{D}/r_{\text{eff}})/(D/r)$ должно быть равно единице, если приведенные выше формулы справедливы.

Моделирование системы жестких сфер

Моделирование самодиффузии в системе жестких сфер проводили методом молекулярной динамики. Основными единицами в расчетах являются масса частицы (m), длина ($\text{\AA}$) и энергия (1 эВ). Единица времени является производной от этих единиц. Программа рассчитывает время Δt до ближайшего по времени упругого столкновения двух сферических частиц и вычисляет новые величины скоростей этих частиц после столкновения, а также новые координаты всех частиц к концу этого интервала времени. Затем расчет повторяется. Для ускорения счета применяли запоминание номеров ближайших соседей каждой частицы. Длина прогона составляла обычно от 120000 до 200000 столкновений. При размере модели 2997 частиц просчитывалось 80–130 столкновений на каждую частицу. В процессе счета определяли средний квадрат смещения частиц каждого сорта $\langle (\Delta r)^2 \rangle$. Средний квадрат зависит от времени по уравнению:

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle = 6Dt + a \quad (17)$$

и наклон прямолинейного участка графика (при больших временах диффузии) позволяет рассчитать коэффициент самодиффузии D_i для каждого

компонента. Как правило, для расчета коэффициентов самодиффузии приходилось пропускать первые несколько десятков тысяч столкновений частиц.

Термодинамические свойства системы жестких сфер

Уравнение Перкуса–Йевики для двухкомпонентной системы жестких сфер позволяет рассчитать энергию Гельмгольца (A). Обозначим эту функцию для идеального газа (с частицами нулевого размера) через $A_{\text{иг}}$. В приближении Карнахана–Старлингга [7] для разности между A и $A_{\text{иг}}$ получается [8, 9]:

$$(A - A_{\text{иг}})/NkT = -\frac{3}{2}(1 - y_1 + y_2 + y_3) + \frac{3y_2 + 2y_3}{1 - \eta} + \\ + \frac{3}{2} \frac{1 - y_1 - y_2 - y_3/3}{(1 - \eta)^2} + (y_3 - 1) \ln(1 - \eta), \quad (18)$$

где N – число частиц, k – постоянная Больцмана, T – температура,

$$y_1 = x_1 x_2 (r_1 + r_2)(r_1 - r_2)^2 / r_*^3,$$

$$y_2 = x_1 x_2 r_1 r_2 (x_1 r_1^2 + x_2 r_2^2)(r_1 - r_2)^2 / r_*^6,$$

$$y_3 = (x_1 r_1^2 + x_2 r_2^2)^3 / r_*^6.$$

Приведенный радиус r_* определен выражением (6). Давление можно рассчитать по формуле $p = -(\partial A / \partial V)_T$, где V – объем системы. Отсюда получается так называемый “фактор сжимаемости”:

$$z = pV/NkT = \\ = 1 + \eta \left\{ \frac{3y_2 + 2y_3}{(1 - \eta)^2} + 3 \frac{1 - y_1 - y_2 - y_3/3}{(1 - \eta)^3} - \frac{y_3 - 1}{1 - \eta} \right\}. \quad (19)$$

В случае однокомпонентной системы находим [7]:

$$z_{\text{CS}} = (1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)/(1 - \eta)^3. \quad (20)$$

В табл. 1 приведены факторы сжимаемости, полученные в настоящей работе, в сравнении с расчетом по уравнению (19). Согласие между этими данными очень хорошее и расхождение между ними составляет в среднем 0.54%. Следовательно, формула (19) вполне пригодна для расчета термодинамических свойств двухкомпонентной системы жестких сфер.

Самодиффузия в однокомпонентной системе жестких сфер

Расчеты проводили на системе частиц одинаковых радиусов и массы. Данные по определению

$D_±$ сведены в табл. 2. Там приведены безразмерные факторы

$$\delta = (D_±/r)(m/kT)^{1/2}, \quad (21)$$

которые должны зависеть только от коэффициента упаковки.

В [10, 11] предложено теоретическое выражение для коэффициента самодиффузии однокомпонентной системы жестких сфер, которое можно записать в виде:

$$\delta_{VC} = \frac{D_±}{r} \left(\frac{m}{kT} \right)^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}}{2} \frac{1}{z-1}, \quad (22)$$

причем “фактор сжимаемости” z выбран в виде выражения (20). Из табл. 2 видно, что значения δ и δ_{VC} отличаются друг от друга на 10–25%, причем при низких коэффициентах упаковки $\delta > \delta_{VC}$, а при больших $\delta < \delta_{VC}$. Наши результаты хорошо описываются выражением:

$$\delta = 5.619 \exp(-9.07\eta) \quad (23)$$

(см. табл. 2). Расхождение между фактическими и расчетными значениями δ в интервале $0.3 \leq \eta \leq 0.46$ составляет в среднем всего 3.7%.

Исследование размерного эффекта в двухкомпонентной СЖС в случае частиц одинаковой массы

Процесс самодиффузии в двухкомпонентной системе жестких сфер был исследован нами методом молекулярной динамики на моделях растворов с концентрациями (атомными долями) $x_1 = 0.95, 0.75, 0.5, 0.25$ и 0.05 и коэффициентами упаковки $0.30, 0.36, 0.39, 0.4174$ и 0.46 . Частицы имели одинаковую массу, а отношение радиусов частиц двух компонентов равнялось $1:1, 1:1.420$ или $1:2.549$. Длина прогонов составляла обычно от 120000 до 200000 упругих столкновений шаров. Коэффициенты самодиффузии определяли по наклону прямолинейного участка на зависимости среднего квадрата смещения частиц от времени. В случае равенства радиусов наклоны двух прямых должны быть одинаковыми, но они иногда отличались на 2–3%. Эта величина представляет собой естественную ошибку определения коэффициентов самодиффузии методом молекулярной динамики и обусловлена флуктуациями энергии двух подсистем шаров.

Обозначим через D коэффициент взаимной диффузии в случае равных масс частиц компонентов. Его вычисляли по формуле (9). В табл. 3 приведены характерные данные, полученные при коэффициенте упаковки $\eta = 0.4174$, типичном для жидких металлов вблизи температуры плавления [12]. Для проверки формул (13), (16) была исследована зависимость отношения $u = (D/r_{eff})/(D_±/r)$

Таблица 1. Факторы сжимаемости системы жестких сфер

x_1	r_*	pV/NkT	pV/NkT (19)
$\eta = 0.3000$			
0.75	0.8656	3.079	3.062
0.50	1.0521	3.292	3.304
0.25	1.1890	3.661	3.627
$\eta = 0.36$			
0.75	0.8656	4.071	4.069
0.50	1.0521	4.461	4.452
0.25	1.1890	4.956	4.960
$\eta = 0.39$			
0.75	0.8656	4.793	4.736
0.50	1.0521	5.239	5.216
0.25	1.1890	5.848	5.852
$\eta = 0.4174$			
0.75	0.8656	5.418	5.475
0.50	1.0521	6.074	6.066
0.25	1.1890	6.831	6.846
0.05	1.2793	7.512	7.512
$\eta = 0.46$			
0.75	0.8656	6.905	6.950
0.50	1.0521	7.790	7.769
0.25	1.1890	8.797	8.846
$\eta = 0.30$			
0.75*	0.9599	3.881	3.815
0.50*	1.0524	3.796	3.815
0.25*	1.1311	3.900	3.879
$\eta = 0.4174$			
0.95*	0.8705	7.542	7.546
0.75*	0.9599	7.228	7.293
0.50*	1.0524	7.353	7.294
0.05*	1.187	7.662	7.630

* $r_1 = 0.845, r_2 = 1.20$; в остальных случаях $r_1 = 0.51, r_2 = 1.30$.

Таблица 2. Коэффициенты самодиффузии однокомпонентной системы жестких сфер

η	δ	δ_{VC} (20), (22)	δ (23)
0.30	0.363	0.298	0.370
0.36	0.220	0.197	0.215
0.39	0.177	0.160	0.164
0.4174	0.123	0.133	0.128
0.46	0.0843	0.0985	0.0866

от параметров системы. Вместо самих коэффициентов самодиффузии и взаимной диффузии можно брать наклоны соответствующих прямых из табл. 3. При этом величина $D_±$ определяется

Таблица 3. Наклоны зависимостей среднего квадрата смещения от времени при $\eta = 0.4174$. В (16) принято значение $\alpha = 1.800$

$l, \text{\AA}$	x_1	$r_1, \text{\AA}$	$r_2, \text{\AA}$	$r_{\text{eff}}, \text{\AA}$ (16)	B	u
19.218	0.95	0.51	1.30	0.352	0.0440	1.110
26.919	0.75	0.51	1.30	1.154	0.1240	0.954
32.719	0.50	0.51	1.30	2.322	0.2344	0.897
36.977	0.25	0.51	1.30	3.617	0.3620	0.889
39.785	0.05	0.51	1.30	4.736	0.4662	0.875
27.071	0.95	0.845	1.20	0.659	0.0783	1.056
29.851	0.75	0.845	1.20	0.898	0.1029	1.018
32.727	0.50	0.845	1.20	1.197	0.1428	1.060
35.175	0.25	0.845	1.20	1.491	0.1873	1.116
36.908	0.05	0.845	1.20	1.723	0.2089	1.077
31.098	0.75	1.00	1.00	1.000	0.1126	1.000

Примечание. Масса частиц принята за единицу, температура 269.7 К; наклон выражен в $\text{\AA}^2$ на единицу времени; l – длина ребра основного куба; B – наклон прямой.

Таблица 4. Зависимость отношения u от параметров системы с различными коэффициентами упаковки (η)

η	α	u
0.30	0.100	1.004 ± 0.056
0.36	0.900	1.001 ± 0.019
0.39	0.850	1.003 ± 0.033
0.4174	1.800	1.000 ± 0.013
0.46	1.696	1.000 ± 0.013

данными из последней строки табл. 3. Эффективный радиус частиц находили по формуле (16). Коэффициент α подбирали так, чтобы все отношения u были как можно ближе к единице. В табл. 3 приведены результаты расчетов при выборе значения $\alpha = 1.800$. Среднее значение $u = 1.005$, а стандартное отклонение значений u составляет 0.085, что вполне приемлемо, учитывая обычную величину разброса данных по диффузии.

Аналогичным методом были исследованы системы с коэффициентами упаковки 0.30, 0.36, 0.39 и 0.46. Результаты представлены в табл. 4.

Зависимость α от коэффициента упаковки можно приближенно описать следующим образом:

$$\alpha = 10.74\eta - 3.070 \text{ при } \eta > 0.28, \quad (24)$$

$$\alpha = 0 \text{ при меньших значениях } \eta.$$

Если данные, найденные выше при всех указанных коэффициентах упаковки (всего 30 точек), обработать одновременно с учетом формулы (24), то при этом получается: $u = 1.008 \pm 0.057$. Такой разброс вполне приемлем и соответствует

естественному разбросу коэффициентов диффузии, указанному выше. Таким образом, результаты метода молекулярной динамики подтверждают справедливость формул (13) и (16) для расчета коэффициента взаимной диффузии в двухкомпонентной системе жестких сфер с частицами одинаковой массы.

Итак, результаты исследования размерного эффекта при взаимной диффузии в двухкомпонентной системе жестких сфер показывают, что в случае частиц одинаковой массы коэффициент взаимной диффузии D можно рассчитывать по формуле:

$$D/r_{\text{eff}} = D_{\text{eff}}/r, \quad (25)$$

причем эффективный радиус определяется по (11), (16), а величина D_{eff} означает коэффициент самодиффузии однокомпонентной системы жестких сфер при тех же массе частиц, температуре и коэффициенте упаковки.

Влияние различия в массах частиц при взаимной диффузии

Влияние различия масс частиц сравнительно невелико. Поэтому его исследовали на тех же системах, но с соотношениями масс частиц 1 : 3, 1 : 10 и 10 : 1. При большой разнице масс требовалось свыше 100000 столкновений для того, чтобы система пришла в состояние термодинамического равновесия. Дальнейшие прогоны имели длину 120000–200000 столкновений.

Некоторые результаты приведены в табл. 5. Связь между коэффициентом диффузии $\tilde{D}$ в случае разных радиусов и масс m_1 и m_2 и коэффициентом D при тех же температуре, радиусах частиц и одинаковой массе частиц m неплохо описывается формулой:

$$\tilde{D}m_*^{1/2} = Dm^{1/2}(f/\gamma), \quad (26)$$

где

$$2m_* = x_1m_1 + x_2m_2 + \frac{m_1m_2}{x_1m_2 + x_2m_1}, \quad (27)$$

$$\gamma = (x_1m_2/m_1 + x_2m_1/m_2)^b, \quad (28)$$

$$f = 1 + \varepsilon \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 \text{abs} \left(\frac{r_1 - r_2}{r_1 + r_2} \right) (x_2s + x_1/s)^{0.6}, \quad (29)$$

$$s = \left(\frac{m_1r_1}{m_2r_2} \right)^{1/2}. \quad (30)$$

Все факторы записаны в симметричном виде относительно перестановки индексов. Выражение для коэффициента γ взято из [1], посвященной исследованию изотопного эффекта в жидкостях, где компонентами являются изотопы одного и то-

го же элемента, а b – массовый коэффициент при самодиффузии изотопов. Для жидкого лития $b = 0.035$ – 0.051 , а для олова ~ 0.047 [1]. При заданных температуре, радиусах частиц и коэффициенте упаковки произведение $\lambda = (\tilde{D}/D)(m_*/m)(\gamma/f)$ должно быть постоянной величиной, не зависящей от значений масс частиц. В табл. 5 приведены значения λ для 19 различных комбинаций параметров системы жестких сфер. При выборе $b = 0.08$ (в соответствии с результатами [1] для системы жестких сфер) и $\varepsilon = 0.500$ величина $\lambda = 1.002 \pm 0.082$, а при $b = 0.11$ и $\varepsilon = 0.68$ значение $\lambda = 0.999 \pm 0.087$. Разброс значений λ обусловлен естественным разбросом наклонов, используемых для определения коэффициентов самодиффузии компонентов, причем ошибки для каждого компонента могут складываться.

Из приведенных выше формул видно, что размерный и массовый факторы не могут быть полностью разделены, поскольку и радиусы, и массы фигурируют одновременно в выражении для фактора f . Его значения приведены в табл. 5. Характерно, что фактор f всюду больше единицы, хотя и не превышает значения 1.32.

Отношение коэффициентов самодиффузии компонентов

Отношение коэффициентов самодиффузии D_1/D_2 определяется с меньшей точностью, чем сами коэффициенты D_1 и D_2 . Однако положение облегчается тем, что это отношение мало зависит от концентрации двойной системы при постоянных массах, радиусах частиц, температуре и коэффициенте упаковки.

Начнем с системы, в которой массы частиц одинаковы. В табл. 6 приведены некоторые данные для отношений D_1/D_2 при различных параметрах состояния системы жестких сфер. Различия между значениями D_1/D_2 при одном коэффициенте упаковки, но при разных концентрациях находятся, видимо, в пределах ошибки эксперимента. Средняя ошибка составляет 7.2% (табл. 6).

Образуем две антисимметричные комбинации:

$$\theta = D_1 r_1 / D_2 r_2 - D_2 r_2 / D_1 r_1 \quad \text{и} \quad (31)$$

$$\varphi = r_2 / r_1 - r_1 / r_2.$$

Данные табл. 6 (при $m_1 = m_2$) в интервале $0.3 \leq \eta \leq 0.46$ можно описать выражением:

$$\theta/\varphi = 7.285 \times 10^{-5} e^{18.8416\eta}. \quad (32)$$

Точность аппроксимации видна из табл. 6, где в последней колонке приведены значения D_1/D_2 , рассчитанные по формуле (32). Расхождение между фактическими (усредненными для данного коэффициента упаковки) отношениями D_1/D_2 и рас-

Таблица 5. Массовый эффект при взаимной диффузии частиц разного радиуса и массы

x_1	m_1	m_2	K_1	K_0	λ	f
$\eta = 0.4600$						
0.500	1.00	1.00	0.179	0.179	1.000	1.000
0.500	1.00	10.0	0.099	0.179	0.954	1.261
0.500	10.0	1.00	0.079	0.179	0.819	1.166
$\eta = 0.4174$						
0.708	1.00	1.00	0.147	0.147	1.000	1.000
0.708	1.00	10.0	0.095	0.147	0.909	1.317
0.708	10.0	1.00	0.062	0.147	0.911	1.140
0.500	1.00	1.00	0.241	0.241	1.000	1.000
0.500	1.00	3.00	0.190	0.241	1.013	1.071
0.500	1.00	10.0	0.145	0.241	1.042	1.261
0.500	10.0	1.00	0.123	0.241	0.952	1.166
0.500*	1.00	1.00	0.141	0.141	1.000	1.000
0.500*	1.00	3.00	0.098	0.141	0.934	1.025
0.500*	1.00	10.0	0.082	0.141	1.169	1.089
0.500*	10.0	1.00	0.076	0.141	1.095	1.075
0.292	1.00	1.00	0.340	0.340	1.000	1.000
0.292	1.00	10.0	0.191	0.340	1.155	1.195
0.292	10.0	1.00	0.217	0.340	0.991	1.190
0.050	1.000	1.00	0.506	0.506	1.000	1.000
0.050	10.000	1.00	0.500	0.506	1.088	1.215

Обозначения: K_1 – наклон зависимости среднего квадрата смещения от времени в машинных единицах, K_0 – то же самое для частиц с теми же радиусами, но одинаковой массы $m_1 = m_2 = 1$, * $r_1 = 0.845$, $r_2 = 1.20$; в остальных случаях $r_1 = 0.51$, $r_2 = 1.30$.

считанными по (32) составляет в среднем 4.0% при максимальном отклонении в 7.8%.

При $\theta = 0$, очевидно, $D_1 r_1 = D_2 r_2$ и коэффициенты самодиффузии обратно пропорциональны радиусам частиц. При малых коэффициентах упа-

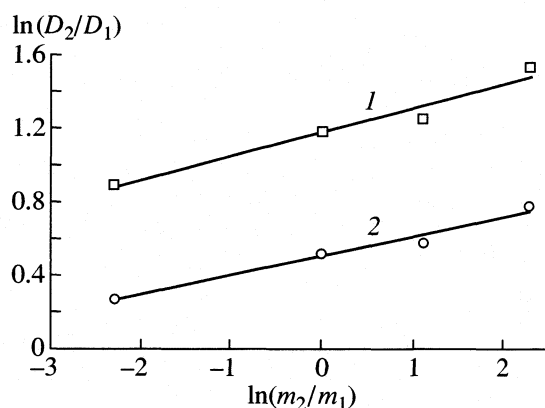


Рис. 1. Изотопный эффект в двухкомпонентной системе жестких сфер; $\eta = 0.4174$, $x_1 = 0.50$, $r_1/r_2 = 0.392$ (1) и 0.704 (2).

Таблица 6. Отношения коэффициентов самодиффузии компонентов в системе жестких сфер при $m_1 = m_2$

x_1	D_1/D_2	θ	D_1/D_2 (32)
$\eta = 0.3000$			
0.75	2.625	0.0080	2.606
0.50	2.654		
0.25	2.399		
$\eta = 0.36$			
0.75	2.862	0.1213	2.732
0.50	2.554		
0.25	2.709		
$\eta = 0.39$			
0.75	2.842	0.1494	2.878
0.50	2.867		
0.25	2.531		
$\eta = 0.4174$			
0.95	3.320	0.5545	3.110
0.75	3.696		
0.50	3.242 ± 0.234		
0.25	3.312		
0.05	3.190		
$\eta = 0.46$			
0.75	3.673	0.7364	3.964
0.50	3.512		
0.25	3.780		
$\eta = 0.30$			
0.75*	1.470	0.0394	1.431
0.50*	1.504		
0.25*	1.371		
$\eta = 0.4174$			
0.95*	1.521	0.2093	1.519
0.75*	1.646		
0.50*	1.674		
0.25*	1.617		
0.05*	1.424		

* $r_1/r_2 = 0.7042$, в остальных случаях $r_1/r_2 = 0.3923$.

ковки это соотношение выполняется очень хорошо, однако с увеличением η частицы с меньшим радиусом начинают диффундировать быстрее, чем предсказывает формула $D_1/D_2 = r_2/r_1$. Например, при $\eta = 0.46$ и $r_2/r_1 = 2.549$ отношение $D_1/D_2 = 3.964$ (табл. 6).

Зависимость отношения D_1/D_2 от отношения масс частиц

Некоторые результаты, полученные для зависимости отношения D_1/D_2 от отношения масс час-

Таблица 7. Зависимость отношения D_1/D_2 от отношения масс частиц

x_1	r_1	r_2	m_1	m_2	D_1/D_2	D_1/D_2 (33)
$\eta = 0.4174$						
0.50	0.51	1.30	1	1	3.242	3.24
			1	3	3.504	3.66
			1	10	4.625	4.18
			10	1	2.448	2.52
0.50	0.845	1.20	1	1	1.674	1.674
			1	3	1.781	1.89
			1	10	2.172	2.16
			10	1	1.308	1.30
0.05	0.51	1.30	1	1	3.023	3.023
			10	1	2.065	2.35
$\eta = 0.46$						
0.50	0.51	1.30	1	1	3.512	3.512
			1	10	5.125	4.52
			10	1	3.041	2.73

тиц, приведены в табл. 7. На рис. 1 изображены зависимости $\ln(D_1/D_2)$ от $\ln(m_2/m_1)$. Как отмечено в [1], наклон соответствующих прямых представляет собой массовый коэффициент b . В наших случаях он изменяется от 0.091 до 0.131 и среднее значение его равно 0.112 (для приведенных в табл. 7 состояний). Примерно такое же значение коэффициента b получено в [1] при исследовании влияния массы в двухизотопных жесткосферных растворах (~ 0.090 при $\eta \approx 0.42$).

В последней колонке табл. 7 приведены значения отношения D_1/D_2 , рассчитанные по формуле:

$$\ln(D_1/D_2) = \ln(D_1/D_2)(\text{при } m_1 = m_2) + b \ln(m_2/m_1) \quad (33)$$

при значении $b = 0.11$. В целом наблюдается неплохое согласие расчета с молекулярно-динамическими данными. Отклонение между ними составляет в среднем 4.8%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, расчет коэффициента взаимной диффузии в двухкомпонентной системе жестких сфер можно провести следующим образом: определяем коэффициент упаковки системы по

$$(6) \text{ и находим фактор } \delta = (D_0/r) \left(\frac{m}{kT} \right)^{1/2} \text{ по (23);}$$

рассчитываем коэффициент взаимной диффузии для случая одинаковых масс частиц по (25); рассчитываем коэффициент взаимной диффузии для фактических масс частиц по (26). Коэффициенты самодиффузии в таком растворе удовлетворяют

Таблица 8. Расчет коэффициентов диффузии на примерах, имитирующих растворы олово–свинец при 783 К и литий–свинец при 616 К

Модель	T, К	V/N, см ³ /моль	η	$r_{\text{eff}}, \text{\AA}$	δ	γ	f	$\tilde{D} \times 10^5, \text{см}^2/\text{с}$		ϕ	θ
								расчет	опыт [2]		
Sn	783	17.37	0.4334	1.440	0.1102	1.000	1.000	3.72	3.7	0.000	0.000
Pb	783	19.85	0.4457	1.521	0.0986	1.000	1.000	2.66	2.67	0.000	0.000
SnPb	783	18.61	0.4400	1.485	0.1039	1.016	1.002	3.10	1.75	0.1076	0.0312
Li	470	13.58	0.4902	1.382	0.0658	1.000	1.000	6.83	6.84 [13]	0.000	0.000
Li	616	13.98	0.4486	1.355	0.0658	1.000	1.000	11.2	–	0.000	0.000
Pb	616	19.44	0.4769	1.543	0.0743	1.000	1.000	1.80	1.13–2.40	0.000	0.000
LiPb	616	16.71	0.4650	1.483	0.0828	1.346	1.055	2.80	–	0.2613	0.1216

Примечание. Значения D_1/D_2 фактические и при $m_1 = m_2$ составляют 1.141 и 1.073 для SnPb, 1.758 и 1.210 (для LiPb).

соотношениям (2) или (9). Для определения каждого из них требуется знать их отношение. Для его расчета можно использовать формулы (32) и (33).

В качестве примера рассчитаем коэффициенты диффузии для систем жестких сфер с параметрами, отвечающими двухкомпонентным растворам Sn–Pb при 783 К и Li–Pb при 616 К. Радиусы атомов определяли так, чтобы расчетные коэффициенты самодиффузии чистых компонентов совпали с экспериментальными данными. Эти радиусы считали не зависящими от концентрации, но учитывали их зависимость от температуры по эмпирическому уравнению $(\partial \ln r / \partial T) \times 10^4 = 0.4 - 800/T_{\text{пл}}$ ($T_{\text{пл}}$ – температура плавления). Исходные данные и результаты расчета приведены в табл. 8. Найденные по высоте первого пика структурного фактора коэффициенты упаковки чистых Sn и Pb равны 0.43 и 0.46 соответственно [14], т.е. совпадение расчетных коэффициентов самодиффузии чистых компонентов с опытными данными получается при вполне разумных значениях коэффициентов упаковки. Факторы γ и f очень близки к единице, а значения θ невелики и расчет предсказывает, что при равных массах частиц коэффициенты самодиффузии компонентов должны быть обратно пропорциональны радиусам атомов. Однако при большой разнице масс (как в системе литий–свинец) отношение D_1/D_2 в 1.53 раза превосходит отношение радиусов r_2/r_1 . Следовательно, в таких случаях соотношение Стокса–Эйнштейна выполняться не должно.

На рис. 2а показаны расчетные коэффициенты взаимной диффузии компонентов в системе жестких сфер, имитирующей систему олово–свинец при 783 К, а на рис. 2б – коэффициенты взаимной диффузии компонентов в системе жестких сфер, имитирующей систему литий–свинец при 616 К. Объемы растворов считали аддитивными по отношению к объемам чистых компонентов, а коэффициент b был принят равным 0.11. В пер-

вой системе, где и размеры атомов, и их массы отличаются не слишком сильно ($r_1/r_2 = 0.948$ и $m_1/m_2 = 0.573$), коэффициент взаимной диффузии изменяется довольно слабо, а зависимость его от состава монотонна. Во второй системе разница радиусов и особенно масс гораздо больше ($r_1/r_2 = 0.878$ и $m_1/m_2 = 0.0335$) и при добавлении к литию компонента с большим радиусом частиц и со значительно большей массой (Pb) коэффициент взаимной диффузии вначале резко убывает, а затем меняется сравнительно медленно. Расчетные отношения D_1/D_2 в этих системах зависят от концентрации очень мало. Если бы массы частиц были одинаковы, то в первой системе это отношение изменялось бы в пределах 1.070–1.073, а во второй – 1.195–1.222. С учетом различия масс фактические отношения $D_1/D_2 = 1.138$ –1.141 в первой системе и 1.738–1.775 во второй.

На рис. 2в приведены расчетные значения коэффициента взаимной диффузии при 616 К для системы, имитирующей растворы K–Pb. Атомную массу 1-го компонента приняли равной 40.0, атомный объем при 616 К – 35.0 см³/моль и коэффициент упаковки – 0.4489. Здесь радиус атомов 1-го компонента (1.840 Å) больше, чем у второго (1.543 Å), а соотношение масс обратное. И в этом случае получается провисающая изотерма $\tilde{D}$. Отношение коэффициентов самодиффузии при одинаковых массах атомов $D_1/D_2 = 0.834$ –0.758 ($r_2/r_1 = 0.838$), а при реальных массах 0.999–0.908 (в направлении от K к Pb). Разница между отношениями D_1/D_2 и r_2/r_1 не превышает 20%. Если принять, что растворы образуются с сокращением объема (на 8% при концентрации $x_1 = 0.5$, что примерно соответствует случаю реальных растворов K–Pb), то изотерма $\tilde{D}$ проходит еще ниже (кривая 2 на рис. 2в).

Разумеется, реальные растворы не являются системами жестких сфер. Поэтому приведенный

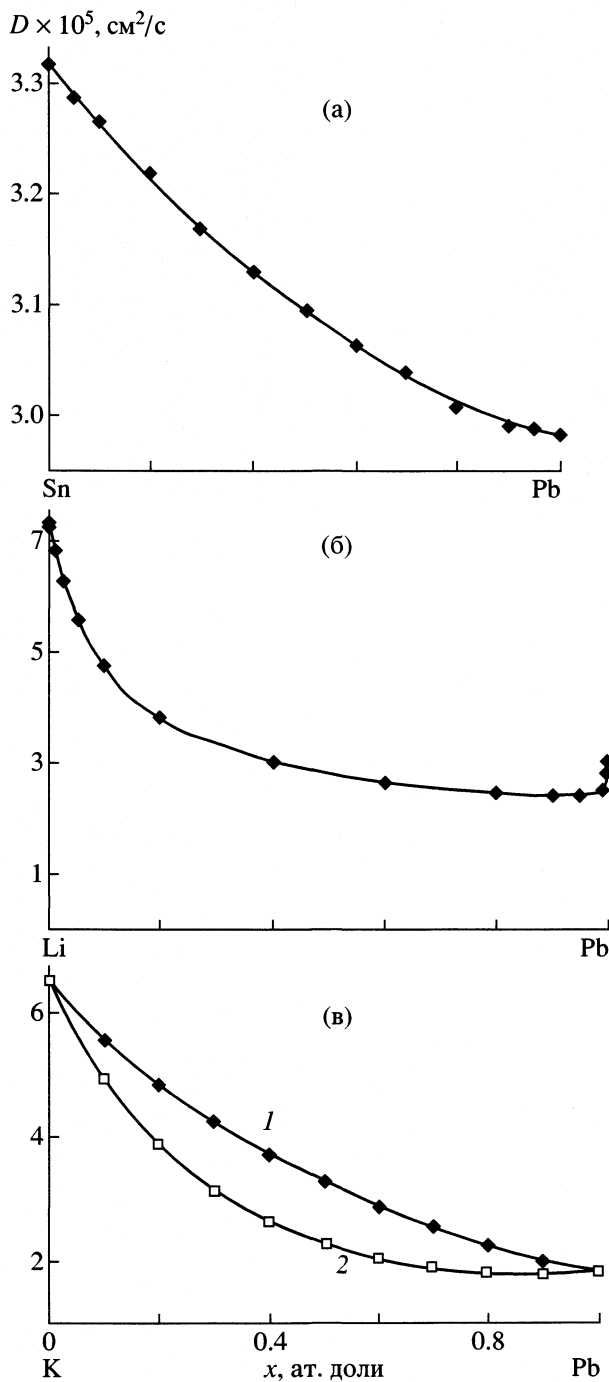


Рис. 2. Коэффициенты взаимной диффузии в жестко-сферной системе, имитирующей системы Sn-Pb при 783 К (а), Li-Pb (б) и K-Pb при 616 К (в). Объемы растворов аддитивны (а, б, в, кривая 1) и рассчитаны по формуле $V = V_{\text{адд}}(1 - 0.32x_1x_2)$ – (в) кривая 2. Радиусы атомов не зависят от концентрации.

выше анализ позволяет проследить лишь за тенденциями влияния размера и масс частиц компонентов на коэффициент взаимной диффузии и коэффициенты самодиффузии компонентов. При близких размерах атомов и одинаковых массах частиц коэффициенты самодиффузии с хорошей точностью обратно пропорциональны радиусам. Влияние массы сводится к относительному росту коэффициента самодиффузии более легкого компонента. В области разбавленных растворов коэффициент взаимной диффузии может изменяться довольно сильно (рис. 2б).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белащенко Д.К., Полянский Р.А., Павлов Р.Н. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 76. № 3. С. 533.
2. Белащенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1973. 399 с.
3. Белащенко Д.К. // Металлы. 1985. № 6. С. 46.
4. Белащенко Д.К., Митяев В.В. // Физ. металлов и металловедение. 1969. Т. 27. № 1. С. 81.
5. Белащенко Д.К., Митяев В.В. // Там же. 1970. Т. 30. № 5. С. 1007.
6. Белащенко Д.К., Ершова С.А., Конопелько Ф.Л. и др. // Там же. 1971. Т. 32. № 4. С. 791.
7. Carnahan N., Starling K. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 635.
8. Mansoori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E. // Ibid. 1971. V. 54. P. 1523.
9. Umar I.H., Yokoyama I., Young W.H. // Phil. Mag. 1976. V. 34. P. 535.
10. Vadovic C.J., Colver C.P. // Phil. Mag. 1971. V. 24. № 189. P. 509.
11. Longuet-Higgins H., Pople J. // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. P. 884.
12. Белащенко Д.К. Структура жидких и аморфных металлов. М.: Metallurgia, 1985. 193 с.
13. Ott A., Lodding A. // Z. Naturforsch. 1965. Bd. 20a (12). S. 1578.
14. Waseda Y. The Structure of Non-crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids. N.Y.: McGraw-Hill, 1980.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49 541.128

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ИОННЫХ ПАР $(\text{Me}_n\text{Cp})_2\text{ZrMe}^+\text{A}^-$ ($n = 0, 2, 5$, $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{A}^- = \text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2002 г. И. Э. Нифантьев, Л. Ю. Устынюк

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

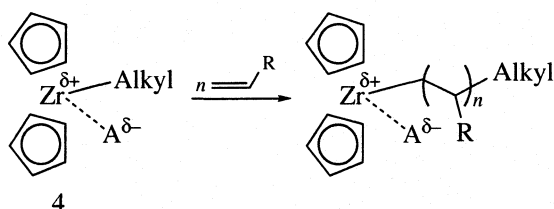
E-mail: inif@org.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 18.12.2001 г.

Метод функционала плотности использован для исследования структуры ионных пар $\text{Cp}_2^*\text{ZrCH}_3^+\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (1–3) ($\text{Cp}^* = \text{Cp}$, 1,2- Me_2Cp , Me_5Cp , $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), а также энергетических характеристик их образования из $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Проведено сопоставление результатов расчетов с имеющимися в литературе экспериментальными данными. Показано, что использование ограниченных базисных наборов (B1), а также несамосогласованный учет градиентных поправок (приближения L/NL, оптимизация геометрии с использованием локального функционала HFS) для минимизации времени расчета приводит к плохому воспроизведению экспериментального расстояния (РСА) между компонентами ионной пары 1–3. Использование функционала PBE (включающего градиентные поправки), расширенных базисов, а также релятивистских поправок (метод псевдопотенциалов) приводит к хорошему согласию рассчитанных и экспериментальных геометрий $\text{Cp}_2^*\text{ZrCH}_3^+\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что, как геометрические характеристики исследованных ионных пар 1–3, так и энергетические характеристики их образования из $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ весьма чувствительны к уровню (качеству) расчета. Сделано предположение, что большие различия рассчитанных величин ΔH приведенной выше реакции и аналогичных величин, измеренных в толуоле при 25°C, связаны со значительным сольватационным эффектом.

Полимеризация олефинов на цирконоценовых катализаторах широко исследовалась в последние годы с использованием методов квантовой химии [1]. При этом наиболее часто использовался метод DFT [2–20], который позволяет получать хорошее соответствие результатов расчета экспериментально полученным данным для достаточно больших молекул (десятки атомов, 1000 и более базисных функций).

Целью всех этих исследований было дать адекватное описание на качественном уровне механизма взаимодействия олефина с активной каталитической частицей 4:



Каталитическая частица типа 4 обычно генерируется взаимодействием либо цирконоценодихлорида с большим избытком метилалюмоксана (в этом случае анион А представляет собой алю-

моксановую глобулу неуставленного строения и имеющую стехиометрический состав $(\text{AlOMe})_n$), либо цирконоценодиметила с *трис*(пентафторфенил)бором (в этом случае А – $\text{Me-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$).

В качестве модели каталитической частицы обычно рассматривают либо изолированный катион $\text{Cp}_2\text{ZrAlkyl}^+$ [2–6, 12–16, 18, 19], либо более совершенную модель – ионную пару $\text{Cp}_2\text{ZrAlkyl}^+\text{A}^-$ [7–9, 20, 21]. В [9, 20] было отмечено, что взаимодействие между компонентами ионной пары $\text{Cp}_2\text{ZrR}^+\text{A}^-$ ($\text{R}=\text{Et}$) имеет принципиальное значение при исследовании механизма и энергетических характеристик процесса полимеризации этилена на цирконоценовых катализаторах. Об этом взаимодействии можно судить как по геометрическим параметрам (расстояние между противоионами), так и по энергетическим характеристикам (например, по энтальпии образования из $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) исследуемых ионных пар. Оба эти критерия могут быть чувствительны не только к используемому методу, но и к таким деталям расчета как размерность базиса и др. Поэтому целью настоящей работы было ответить на вопрос: насколько важным является уровень (качество) расчета, т.е.

Таблица 1. Образцы сжатия орбитальных и вспомогательных базисов B1–B3

Атом	Орбитальный	Вспомогательный
B1		
Zr	(20s16p11d)/[14s11p7d]	(22s5p5d4f4g)
F,C,B	(8s4p1d)/[4s2p1d]	(7s2p2d)
H	(4s)/[2s]	(4s1p)
B2		
Zr	(20s16p11d)/[14s11p7d]	(21s9p9d8f8g)
F,C,B	(11s6p2d)/[6s3p2d]	(10s3p3d1f)
H	(5s1p)/[3s1p]	(5s1p)
B3		
Zr	(9s9p8d)/[5s5p4d]	(10s6p6d5f5g)
F,C,B	(5s5p2d)/[3s3p2d]	(6s3p3d1f)
H	(5s1p)/[3s1p]	(5s1p)

включение градиентных и релятивистских поправок и размерность базиса для описания структуры и энергетики образования ионных пар $\text{Cr}_2\text{ZrR}^+\text{A}^-$ ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{A}^- = \text{Me}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$).

МЕТОД РАСЧЕТА

Все расчеты были выполнены в рамках метода DFT с использованием функционала плотности PBE [22], включающего градиент электронной плотности. Исключение составляли расчеты типа L/NL, отмеченные особо в тексте статьи, в которых оптимизация геометрии проводилась без учета градиентных поправок: для этих целей использовали функционал плотности Хартри–Фока–Слейтера (HFS) [23], который должен давать результаты близкие к тем, что обычно получают в приближении локальной плотности (LDA), а градиентные поправки вносились несамосогласованно с использованием функционала PBE [22]. Расчеты проводились с помощью оригинальной программы “Природа” [23], использующей базисы гауссова типа для решения уравнений Кона–Шэма и разложение электронной плотности во вспомогательном базисе для расчета кулоновской и обменно-корреляционной энергии [23]. Были использованы три типа орбитальных базисов B1–B3. Образцы сжатия орбитальных и вспомогательных базисов представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, использованные орбитальные базисы имеют различную размерность. Расчеты с использованием базиса B3 включают релятивистские поправки в рамках метода псевдопотенциалов для всех атомов кроме H. Принципы построения псевдопотенциалов данного типа приведены в [24–26]. Известно, что релятивистские эффекты могут иметь важное значение при

расчете соединений, содержащих переходные 4d металлы. Тем не менее, они все еще невелики для ранних переходных металлов, таких как Zr, вследствие компенсации различных релятивистских вкладов [27].

Оптимизация геометрии выполнена без ограничений на симметрию молекулы. Тип найденных стационарных точек определен на основе аналитического расчета вторых производных энергии. Заряды на атомах рассчитаны по методу Хиршфилда [28], которые хорошо отражают распределение электронной плотности при расчетах с использованием расширенных расщепленных базисов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление рассчитанных и экспериментальных геометрических

параметров ионных пар $\text{Cr}_2^\text{ZrCH}_3^+\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, $\text{Cr}^* = \text{Cr}$, 1,2- Me_2Cr , Me_3Cr , $\text{Cr} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (1–3)*

В настоящей работе нами рассмотрены ионные пары $\text{Cr}_2^*\text{ZrCH}_3^+\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, различающиеся числом метильных заместителей в кольцах Cr^* -лигандов ($\text{Cr}^* = \text{Cr}$ (1), 1,2- Me_2Cr (2), Me_3Cr (3)). Соединения 2–3 исследованы методом РСА [29–31]. Соответствие рассчитанных и экспериментальных [29–31] геометрических параметров исследованных ионных пар было выбрано в качестве критерия адекватности используемого метода расчета.

Геометрии реагентов и продуктов взаимодействия $\text{Cr}_2^*\text{Zr}(\text{CH}_3)_2 + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{Cr}_2^*\text{ZrCH}_3^+\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ оптимизированы с использованием 1) приближения L/NL с несамосогласованным учетом градиентных поправок (см. выше) и базиса B1; 2) NL/NL (в этом случае такие поправки учитывались самосогласованно) и базиса B1; 3) NL/NL и B2; 4) NL/NL с учетом релятивистских поправок и B3. Структуры ионных пар $\text{Cr}_2^*\text{ZrCH}_3^+\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ 1–3 представлены на рисунке, а избранные геометрические характеристики – в табл. 2. Для сравнения приведены также данные, полученные ранее в [3] с использованием приближения L/NL и небольших базисных наборов функций слейтеровского типа.

В случае тетраметилзамещенного цирконоцена ($\text{Cr}^* = 1,2\text{-Me}_2\text{Cr}$) возможно существование ряда конформеров, различающихся взаимной ориентацией метильных заместителей Cr -колец. В настоящей работе нами была выбрана конформация, представленная на рисунке. По данным РСА, эта конформация реализуется в кристалле [29–31]. Как было показано нами ранее [18, 19], именно такая структура (рисунок) характеризует

Таблица 2. Рассчитанные в настоящей работе газофазные и экспериментальные [29–31] расстояния (Å) в ионных парах $\text{Cr}_2^* \text{ZrCH}_3^+ \text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$

Базис	Cr				1,2-Me ₂ Cr				Me ₅ Cr			
	r_1	r_2	r_3	r_4	r_1	r_2	r_3	r_4	r_1	r_2	r_3	r_4
Приближение L/NL												
[3]	–	–	–	–	2.43–2.56	2.25	2.41	–	2.48–2.53 (2.52)	2.25	–	–
B1	2.53–2.59 (2.56)	2.30	2.44	4.11	2.50–2.60 (2.55)	2.29	2.48	4.09	2.55–2.61 (2.58)	2.29	2.51	4.17
Приближение NL/NL												
B1	2.52–2.59 (2.55)	2.29	2.51	4.15	2.50–2.61 (2.55)	2.29	2.53	4.16	2.55–2.62 (2.58)	2.29	2.60	4.26
B2	2.50–2.58 (2.54)	2.29	2.51	4.19	2.47–2.63 (2.55)	2.28	2.56	4.23	2.55–2.61 (2.58)	2.28	2.65	4.31
B3	2.50–2.58 (2.54)	2.29	2.51	4.19	2.47–2.63 (2.55)	2.28	2.56	4.22	2.56–2.62 (2.58)	2.28	2.64	4.31
[29–31]	–	–	–	–	2.46–2.54	2.25	2.55	4.16	2.51–2.56 (2.54)	2.22	2.64	4.30

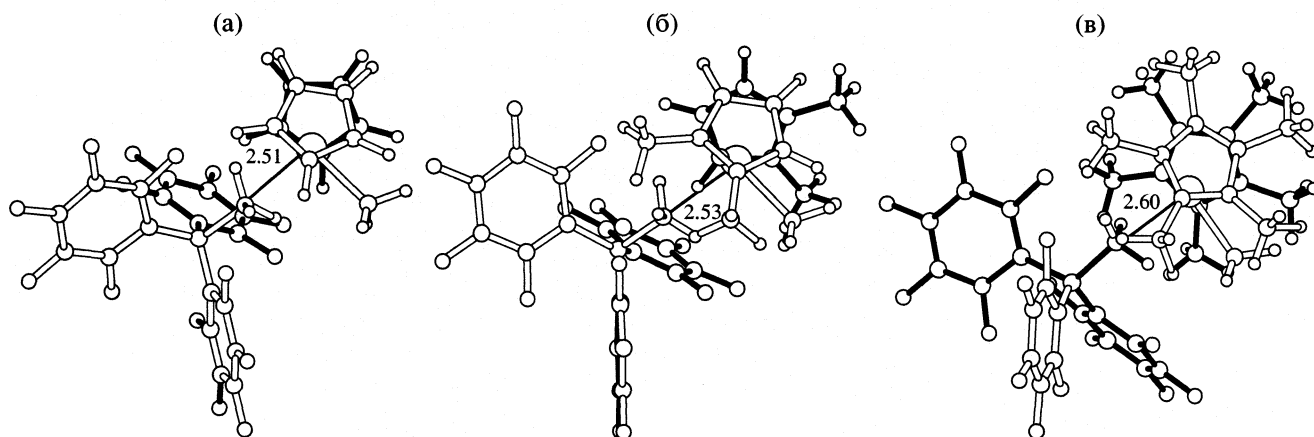
Обозначения: r_1, r_2, r_3, r_4 – расстояния $\text{Zr} - \text{C}_{\text{Cr}}$ (среднее), $\text{Zr} - \text{C}_{\text{ter}}$, $\text{Zr} - \text{C}_{\text{br}}$, $\text{Zr} - \text{B}$ соответственно.

ся наиболее низкой энергией среди других конформеров.

Как видно из данных табл. 2, расстояния от атома Zr до терминального атома C_{ter} (r_2) и атомов цикlopentadiенильных колец (r_1) практически не зависят от используемого метода расчета, в то время как расстояние между компонентами ионной пары $\text{Cr}_2^* \text{ZrCH}_3^+ \text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (1–3), об изменении которого судили по расстояниям $\text{Zr} - \text{B}$ (r_4) и $\text{Zr} - \text{C}_{\text{br}}$ (r_3) до мостикового атома углерода, заметно меняются при увеличении размерности базиса (B1–B2) и самосогласованном учете градиентных

поправок (NL/NL) по сравнению с несамосогласованным (L/NL).

Использование приближения L/NL приводит к заметно более коротким расстояниям между компонентами ионной пары. Рассчитанные расстояния $\text{Zr} - \text{C}_{\text{br}}$ (где C_{br} – мостиковый атом углерода) и $\text{Zr} - \text{B}$ (2.48 и 4.09 Å для 2 и 2.51 и 4.17 Å для 3) сильно отличаются от экспериментальных значений (2.55 и 4.16 Å для 2 и 2.64 и 4.30 Å для 3). Самосогласованный учет градиентных поправок в совокупности с использованием расширенных базисов (B2) и учет релятивистских поправок в рамках метода псевдопотенциалов (B3) приводит к хоро-



Оптимизированные геометрии ионных пар $\text{Cr}_2^* \text{ZrCH}_3^+ \text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (базис B1, NL/NL): Cr – а, 1, 2 – Me₂Cr – б, Me₅Cr – в.

Таблица 3. Рассчитанные заряды на атомах изолированных противоионов $\text{Cr}_2\text{ZrCH}_3^+$ и $\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (I) и ионной пары $\text{Cr}_2\text{ZrCH}_3^+ \text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (II)

$\text{Cr}_2\text{ZrCH}_3^+$		$\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$	
I	II	I	II
Zr		B	
0.65	0.54	0.01	0.03
$\text{C}(\text{CH}_3^a)$		$\text{C}(\text{CH}_3^b)$	
-0.23	-0.25	-0.21	-0.17
$\text{C}(\text{CH}_3^a)$		$\text{C}(\text{CH}_3^b)$	
0.04	0.03	0.00	0.03
0.05	0.03	0.00	0.03
0.05	0.03	0.00	0.03

^aσ-связанный лиганд CH_3 .

^b мостиковая CH_3 -группа.

шему согласию между расчетными и экспериментальными [29–31] данными для 2–3 (табл. 2).

Таким образом, повышение уровня расчета, т.е. точности используемого метода, приводит к лучшему согласию с данными рентгеноструктурного эксперимента. Сопоставление наших данных с данными, полученными ранее [7, 8] для 1 (приближение L/NL, небольшие базисные наборы), показывает, что наши расчеты правильнее передают расстояния между компонентами ионной пары (рассчитанное нами расстояние $\text{Zr}-\text{C}_{\text{br}}$ для 1 – 2.56 Å находится в хорошем согласии с экспериментально найденной величиной 2.55 Å; в [7,8] соответствующее расстояние составляет 2.41 Å). Этот факт может иметь принципиальное значение при исследовании механизма полимеризации этилена на

цирконоценовых катализаторах, поскольку взаимодействие между компонентами ионной пары оказывает важное влияние как на механизм, так и на энергетические характеристики процесса [9, 20]. Все это приводит к тому, что механизм взаимодействия этилена с модельной каталитической частицей $\text{Cr}_2\text{ZrEt}^+\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, предложенный в [9] отличается от механизма того же процесса, предложенного нами в [20].

Заряды на атомах ионной пары

$\text{Cr}_2\text{ZrCH}_3^+ \text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ и изолированных противоионов $\text{Cr}_2\text{ZrCH}_3^+$ и $\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$

На примере одной из исследованных систем $\text{Cr}_2\text{ZrCH}_3^+ \text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ с использованием наиболее точного приближения: NL/NL с учетом релятивистских поправок и ВЗ, было проведено сравнение распределения электронной плотности в изолированных катионе и анионе и в ионной паре. В табл. 3 представлены заряды на атомах, рассчитанные по методу Хиршфилда [28]. Из табл. 3 видно, что при образовании ионной пары из изолированных противоионов происходит заметное перераспределение заряда, что связано с образованием агостических связей $\text{Zr}-\text{H}$ с атомами H мостиковой CH_3 -группы. При этом заряд на атоме Zr понижается с 0.65 в изолированном катионе до 0.54 в ионной паре. При этом также заметно меняются заряды на атомах C и H мостиковой CH_3 -группы.

Сопоставление рассчитанных энтальпий

реакции $\text{Cr}_2^* \text{Zr}(\text{CH}_3)_2 + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow 1-3$ и экспериментальных величин, измеренных калориметрически в толуоле при 25°C

Энтальпии образования ионных пар, измеренные при 25°C в толуоле [32–35], представлены в

Таблица 4. Рассчитанные в настоящей работе газофазные и экспериментальные энтальпии [32–35] (ккал/моль) реакции $\text{Cr}_2^* \text{Zr}(\text{CH}_3)_2 + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \rightarrow \text{Cr}_2^* \text{ZrCH}_3^+ \text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$

Оптимизация геометрии/энергия	Базис	Cr			1,2-Me ₂ Cr			Me ₅ Cr		
		−ΔE	−ΔH ₀	−ΔH ₂₉₈	−ΔE	−ΔH ₀	−ΔH ₂₉₈	−ΔE	−ΔH ₀	−ΔH ₂₉₈
Приближение L/NL										
	[3]	19.1	–	–	23.8	–	–	27.5	–	–
	B1	20.4	18.2	18.3	22.7	19.8	20.1	22.7	20.1	20.3
Приближение NL/NL										
[32–35]	B1	21.4	18.6	18.9	23.2	20.2	20.7	23.7	20.8	21.3
	B2	10.0	7.0	7.5	10.9	8.2	8.4	11.3	8.4	8.7
	B3	10.3	8.1	8.1	10.7	8.1	8.0	11.3	8.7	8.9
		–		23.1	–	–	24.3	–	–	36.7

табл. 4. Нами была исследована зависимость энергетических характеристик процесса образования ионных пар 1–3 от использованного метода расчета. Для этого рассчитаны энергетические эффекты (т.е. разницы энергий продуктов и реагентов) реакции: $\text{Cr}_2^* \text{Zr}(\text{CH}_3)_2 + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \longrightarrow \text{Cr}_2^* \text{ZrCH}_3^+ \text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (для трех исследованных цирконоценов) с учетом (ΔH_0) и без учета (ΔE) поправок на энергию нулевых колебаний, а также энтальпии (ΔH_{298}) отрыва CH_3^- льюисовой кислотой $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ при 298.15 K (табл.4).

Как видно из данных табл. 4, использование сравнительно небольших базисных наборов (B1) во всех случаях приводит к величинам ΔE от –20 до –25 ккал/моль (ΔH_{298} от –18 до –22 ккал/моль), в то время как использование расширенных базисов (B2) и учет релятивистских поправок уменьшают ΔE (от –10 до –12 ккал/моль) и ΔH_{298} (от –7 до –9 ккал/моль). Ранее [3] для ионной пары $\text{Cr}_2\text{ZrCH}_3^+ \text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ было получено значение ~ -19 ккал/моль.

Данные табл. 4 свидетельствуют о том, что разница между экспериментальными величинами ΔH_{298} , измеренными в толуоле, и рассчитанными для газовой фазы с использованием функционала плотности PBE (NL/NL) и расширенных базисов составляет ~ -15 , -16 и -28 ккал/моль для 1, 2 и 3 соответственно. Эти величины столь значительны, что не могут быть объяснены ни грубостью оценки, ни точностью используемого метода. Поэтому мы предполагаем, что основной вклад в полученные разности рассчитанных и экспериментальных значений вносит сольватация. Из данных табл. 4 видно, что удовлетворительное соответствие между экспериментальными данными и рассчитанными нами и Циглером и др. [7, 8] ранее с использованием достаточно грубого приближения L/NL и ограниченных базисных наборов величинами ΔH исследованной реакции в газовой фазе является случайным и связано с компенсацией двух вкладов – ошибок метода и модели (игнорирование сольватационного эффекта).

Как уже было показано ранее [7, 8] и подтверждено нами для ионных пар 1–3, включение сольватационных поправок с использованием континуальных моделей приводит лишь к незначительным (1–2 ккал/моль) изменениям рассчитанных величин ΔH . Если растворитель играет в исследуемом процессе важную роль, это может быть связано только со специфическими взаимодействиями растворителя и ионной пары. Такие взаимодействия могут дополнительно стабилизировать ионную пару по сравнению с нейтральными реагентами. Корректная оценка энергии тако-

го взаимодействия представляет собой довольно сложную задачу и является предметом отдельного исследования. Этот вопрос будет рассмотрен в нашей следующей работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 01-03-33307, 02-03-32781) и комплексной программой научных исследований РАН 2001–2002 гг. (подпрограмма “Фундаментальные исследования химической связи и химического строения”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Niu Sh., Hall M.B. // Chem. Rev. 2000. V.100. P. 353.
2. Margl P., Deng L., Ziegler T. // Organometallics 1998. V. 17. P. 933.
3. Margl P., Lohrenz J.C.W., Ziegler T., Blöchl P. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 4434.
4. Lohrenz J.C.W., Woo T.K., Ziegler T. // Ibid. 1995. V. 117. P. 2793.
5. Woo T.K., Fan L., Ziegler T. // Organometallics 1994. V. 13. P. 2252.
6. Lohrenz J.C.W., Woo T.K., Fan L., Ziegler T. // J. Organomet. Chem. 1995. V. 497. P. 91.
7. Chan M.S.W., Vanka K., Pye C.C., Ziegler T. // Organometallics 1999. V. 18. P. 4624.
8. Vanka K., Chan M.S.W., Pye C.C., Ziegler T. // Ibid. 2000. V. 10. P. 1841.
9. Chan M.S.W., Ziegler T. // Ibid. 2000. V. 24. P. 5182.
10. Fusco R., Longo L., Masi F., Garbassi F. // Macromolecules 1997. V. 30. P. 7673.
11. Fusco R., Longo L., Provo A. et al. // Macromol. Rapid Commun. 1998. V. 19. P. 257.
12. Lieber S., Prosenc M.-H., Brintzinger H.-H. // Organometallics. 2000. V. 19. P.377.
13. Stvneng J.A., Rytter E. // J. Organomet. Chem. 1996. V. 519. P. 277.
14. Thorshang K., Stvneng J.A., Rytter E., Ystenes M. // Macromolecules 1998. V. 31. P. 7149.
15. Thorshang K., Stvneng J.A., Rytter E. // Ibid. 2000. V. 33. P. 8136.
16. Vyboishchikov S.F., Musaev D.G., Froese R.D.J., Morokuma K. // Organometallics. 2001. V. 20. P. 309.
17. Bernardi F., Bottoni A., Miscione G.P. // Ibid. 1998. V. 17. P. 16.
18. Нифантьев И.Э., Устынюк Л.Ю., Лайков Д.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. Т. 49. С. 1168.
19. Нифантьев И.Э., Устынюк Л.Ю., Лайков Д.Н. // Там же. 2000. Т. 49. С. 1754.
20. Nifant'ev I.E., Ustynyuk L.Yu., Laikov D.N. // In Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization / Ed. by R. Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes. Berlin. 2001. P. 72.
21. Lanza G., Fragala I.L., Marks T.J. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 8257.

22. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
23. *Laikov D.N.* // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 281. P. 151.
24. *Stevens W.J., Basch H., Krauss M.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 6026.
25. *Stevens W.J., Basch H., Krauss M., Jasien P.* // *Can. J. Chem.* 1992. V. 70. P. 612.
26. *Cundari T.R., Stevens W.J.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5555.
27. *Pyykkö P.* // *Chem. Rev.* 1988. V. 88. P. 563.
28. *Hirshfield F.L.* // *Theoret. Chim. Acta* 1977. V. 44. P. 129.
29. *Yang X., Stern Ch.L., Marks T.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 10015.
30. *Jia L., Yang X., Stern Ch.L., Marks T.J.* // *Organometallics*. 1997. V. 16. P. 842.
31. *Karl J., Erker G., Frohlich R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 11165.
32. *Deck P.A., Marks T.J.* // *Ibid.* 1995. V. 117. P. 6128.
33. *Deck P.A., Beswick C.L., Marks T.J.* // *Ibid.* 1998. V. 120. P. 1772.
34. *Beswick C.L., Marks T.J.* // *Organometallics*. 1999. V. 18. P. 2410.
35. *Beswick C.L., Marks T.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 10358.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 530.145: 541.27

МЕЖАТОМНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КОМПЛЕКСНЫХ ФТОРИДАХ
КСЕНОНА $\text{XeF}_5^+\text{AF}_6^-$ ($A = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)

© 2002 г. А. В. Цветков, М. Ф. Бобров, В. Г. Цирельсон

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

Поступила в редакцию 26.12.2001 г.

На основе неэмпирического квантовохимического расчета и анализа распределения лапласиана электронной плотности и функции локализации электронов рассмотрены особенности межатомного взаимодействия в молекулах $\text{XeF}_5^+\text{AF}_6^-$ ($A = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$). Определены геометрические параметры исследуемых соединений. Проведено сравнение электронного и геометрического строения комплексных фторидов с гексафторидом ксенона XeF_6 и его димером $[\text{XeF}_5\text{XeF}_6]^+$. Показано, что локализация электронов на атомах F формирует центр электрофильной атаки, а высокий заряд на атоме Xe и его пространственная открытость – центр нуклеофильной атаки, что объясняет высокую тенденцию комплексных фторидов гексафторида ксенона к образованию связей с участием “мостикового” атома F. Установлено, что наибольшей реакционной способностью обладает молекула $\text{XeF}_5^+\text{SbF}_6^-$, параметры критической точки связи которой ($\rho = 0.0420$ а.е., а $\nabla^2\rho = 0.1930$ а.е.) характеризуют взаимодействие между ксеноном и “мостиковым” фтором в этой молекуле как самое слабое среди исследуемых соединений.

Гексафторид ксенона XeF_6 образует с различными фторидами AF_x ($x = 1, \dots, 6$) множество комплексных соединений [1–3]. В качестве элемента A могут присутствовать неметаллы, щелочные, щелочно-земельные и переходные металлы, лантаноиды и актиноиды, т.е. любые элементы, образующие устойчивые фториды. В этих комплексах гексафторид ксенона образует либо катионы $[\text{XeF}_5]^+$, $[\text{XeF}_5\text{XeF}_6]^+$ и др.) [4], либо анионы $[\text{XeF}_7]^-$, $[\text{XeF}_8]^{2-}$ и др.) [5]. Все соединения существуют в твердом состоянии или в растворах (например, в HF , WF_6) [6], полимеризуясь благодаря образованию связей с участием “мостикового” атома F. При нагревании они легко разлагаются на XeF_6 и AF_x [1, 2]. Вследствие различного влияния элемента A на характер связи $\text{Xe}\cdots\text{F}-\text{A}$ свойства полученных комплексов, естественно, отличаются.

Исследование особенностей межатомных взаимодействий в этих соединениях и их зависимости от природы элемента A представляет большой интерес и может помочь в понимании физико-химических свойств данных комплексов, в том числе их реакционной способности.

Нами выбраны системы $[\text{XeF}_5\text{XeF}_6]^+$ и $\text{XeF}_6 \cdot \text{AF}_5$, в которых в качестве A взяты элементы V группы основной подгруппы: As, Sb и Bi. Эти элементы образуют устойчивые пентафториды, которые при определенных условиях вступают во взаимодействие с гексафторидом ксенона. При этом образующиеся комплексные соединения $\text{XeF}_5^+\text{AsF}_6^-$ [6–11],

$\text{XeF}_5^+\text{SbF}_6^-$ [10, 12] и $\text{XeF}_5^+\text{BiF}_6^-$ [13] представляют собой полимерные структуры, в которых ионы XeF_5^+ и AF_6^- соединены “мостиковыми” атомами F [1, 2].

При помощи рентгеноструктурного анализа исследовалось геометрическое строение XeF_6 , $[\text{XeF}_5\text{XeF}_6]^+$ и $\text{XeF}_5^+\text{AsF}_6^-$ [7, 11–15]. Спектральными методами изучены некоторые термодинамические характеристики гексафторида ксенона и соединений $\text{XeF}_6 \cdot \text{AF}_5$ [6–9, 12, 13]. При этом особенности межатомного взаимодействия в этих соединениях не рассматривались. Кроме того, не определены геометрические параметры для соединений $\text{XeF}_5^+\text{SbF}_6^-$ и $\text{XeF}_5^+\text{BiF}_6^-$ и не проведен сравнительный анализ комплексов $\text{XeF}_5^+\text{AF}_6^-$.

В данной работе при помощи неэмпирического квантово-химического расчета определено оптимальное геометрическое и электронное строение соединений $\text{XeF}_5^+\text{AF}_6^-$, $A = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ и в рамках топологического анализа изучены распределения лапласиана электронной плотности (ЭП) [16] и функции локализации электронов (ФЛЭ) [17]. Описана специфика взаимодействия атомов в этих молекулах и проведен сравнительный анализ гексафторида ксенона и его солей.

МЕТОД РАСЧЕТА

Оптимизация геометрических параметров всех молекул проведена ограниченным методом Хартри–Фока при помощи PC-версии [18] программного комплекса GAMESS(US) [19]. Выбор базиса определяет точность и длительность расчета, в особенности, это актуально при изучении молекулярных систем, включающих тяжелые атомы. Молекула XeF_6 ранее уже рассчитывалась с использованием различных базисов [20–22], но результаты расчетов не позволили определить оптимальный метод для изучения этой молекулы, который мог бы обеспечить геометрические параметры, сравнимые с экспериментальными данными, и минимизировать общую энергию [22]. Учет релятивистских эффектов и корреляции электронов привел к минимальной энергии для октаэдрической структуры молекулы XeF_6 [22], в то время как основным состоянием конфигурации ядер является конформер симметрии C_{3v} [20, 23–29], и только в случае предпочтения этой конфигурации наблюдается соответствие между расчетными значениями валентных углов, полученных из спектральных данных [24, 29] и квантово-химических расчетов [22].

В данной работе использованы базисные наборы из комплекта базисов, рассчитанного с точностью по энергии до 0.001 а.е. и содержащего функции гауссового типа для 103 атомов Периодической таблицы Д.И. Менделеева [30]. Общая энергия молекулы XeF_6 , полученная в этом базисе, ниже рассчитанной нами в работе [20], где применялись широкие базисы [21] с добавлением f -функций для атома Xe. Так, для конформера симметрии C_{4v} наблюдалось понижение энергии на 0.0734 а.е.

Волновая функция, полученная с помощью программы GAMESS, использована для расчета ЭП, ее лапласиана и ФЛЭ. Расчет произведен при помощи модифицированного пакета программ AIMPAC [31], адаптированного для PC [32].

АНАЛИЗ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Выбранные для исследования молекулы рассчитаны в симметрии C_{4v} . Молекула XeF_6 также представлена в виде конформера этой симметрии. Хотя самой устойчивой обычно называют структуру симметрии C_{3v} [20, 23–29], но образование катиона XeF_5^+ происходит именно через C_{4v} -конформер [20]. Все исследуемые соединения полностью оптимизированы в симметрии C_{4v} , и для каждого из них найдена стационарная точка на поверхности потенциальной энергии. На рис. 1 представлена молекула $\text{XeF}_5^+\text{AsF}_6^-$ в сравнении с XeF_6 и $\text{XeF}_5^+\text{XeF}_6$. Строение молекул $\text{XeF}_5^+\text{SbF}_6^-$ и

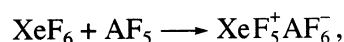
$\text{XeF}_5^+\text{BiF}_6^-$ аналогично строению $\text{XeF}_5^+\text{AsF}_6^-$. Основные геометрические параметры молекул помещены в табл. 1.

Отклонения расчетных данных от результатов рентгеноструктурного анализа [1, 11, 14, 15, 24, 33–35] обусловлено тем, что в твердой фазе гексафторид ксенона и его соли всегда образуют межмолекулярные связи через “мостиковые” атомы F, что вызывает небольшое изменение геометрических параметров. Интересно, что связи $\text{Fi}-\text{Xe}$ ($i = 1-5$) катиона $\text{XeF}_5^+\text{XeF}_6$ в твердофазовом полимерном гексафториде ксенона [14] на 0.007 Å длиннее расчетных значений, а в соединениях типа $\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+\text{MF}_6^-$ (M – атом переходного металла, например, V, Au) [15, 35] на 0.03 Å короче.

Энергия связи $\text{Xe}\cdots\text{F}_6$ (рис. 1) рассчитана из энергий составных частей соединения: $E_{\text{св}} = E(\text{комплексный фторид}) - \Sigma E(\text{составные части})$. Деление на составные части осуществлялось следующим образом: $[\text{XeF}_5^+][\text{F}^-]$, $[\text{XeF}_5^+][\text{XeF}_6]$, $[\text{XeF}_5^+][\text{AsF}_6^-]$, $[\text{XeF}_5^+][\text{SbF}_6^-]$, $[\text{XeF}_5^+][\text{BiF}_6^-]$. Такое деление соответствует сложившимся представлениям о характере химической связи в данных соединениях [1, 2, 10, 12–14]. Катионы и анионы, составляющие изучаемые соединения, рассчитывались в той же симметрии, что и сами комплексы.

Катион XeF_5^+ во всех молекулах структуры $\text{XeF}_5^+\text{AF}_6^-$ имеет одинаковое строение, а в анионе AF_6^- с увеличением радиуса атома A ($R_{\text{As}} < R_{\text{Sb}} < R_{\text{Bi}}$) происходит увеличение длин связей $r(\text{A}-\text{Fi})$ ($i = 7-10$) от 1.708 до 1.971 Å и уменьшение валентного угла $\alpha(\text{F}_6-\text{Xe}-\text{F}_7)$ от 86.3 до 85.3 град. В этом ряду происходит также рост дипольного момента соединений от 13.25 до 13.92 D (табл. 1). Одновременно отрицательный заряд по Малликену на “мостиковом” атоме F6 повышается от –0.68 до –0.77 е. В соединении $\text{XeF}_5^+\text{XeF}_6$ отличие геометрических параметров катиона XeF_5^+ от наблюдаемых в $\text{XeF}_5^+\text{AF}_6^-$ невелико и составляет в среднем 0.003 Å для длин связей $\text{Xe}-\text{Fi}$ ($i = 1-5$) и 0.5 град для валентных углов $\alpha(\text{F}_1-\text{Xe}-\text{F}_2)$. Но при этом энергия связи $\text{Xe}\cdots\text{F}_6$ ($E_{\text{св}}$) понижается от 0.1497–0.1539 до 0.0741 а.е., а атом F6 приобретает заряд –0.87 е.

Учитывая, что образование соединений $\text{XeF}_5^+\text{AF}_6^-$ происходит из гексафторида ксенона



можно проследить изменения во взаимном расположении атомов в молекуле в ходе этой реакции:

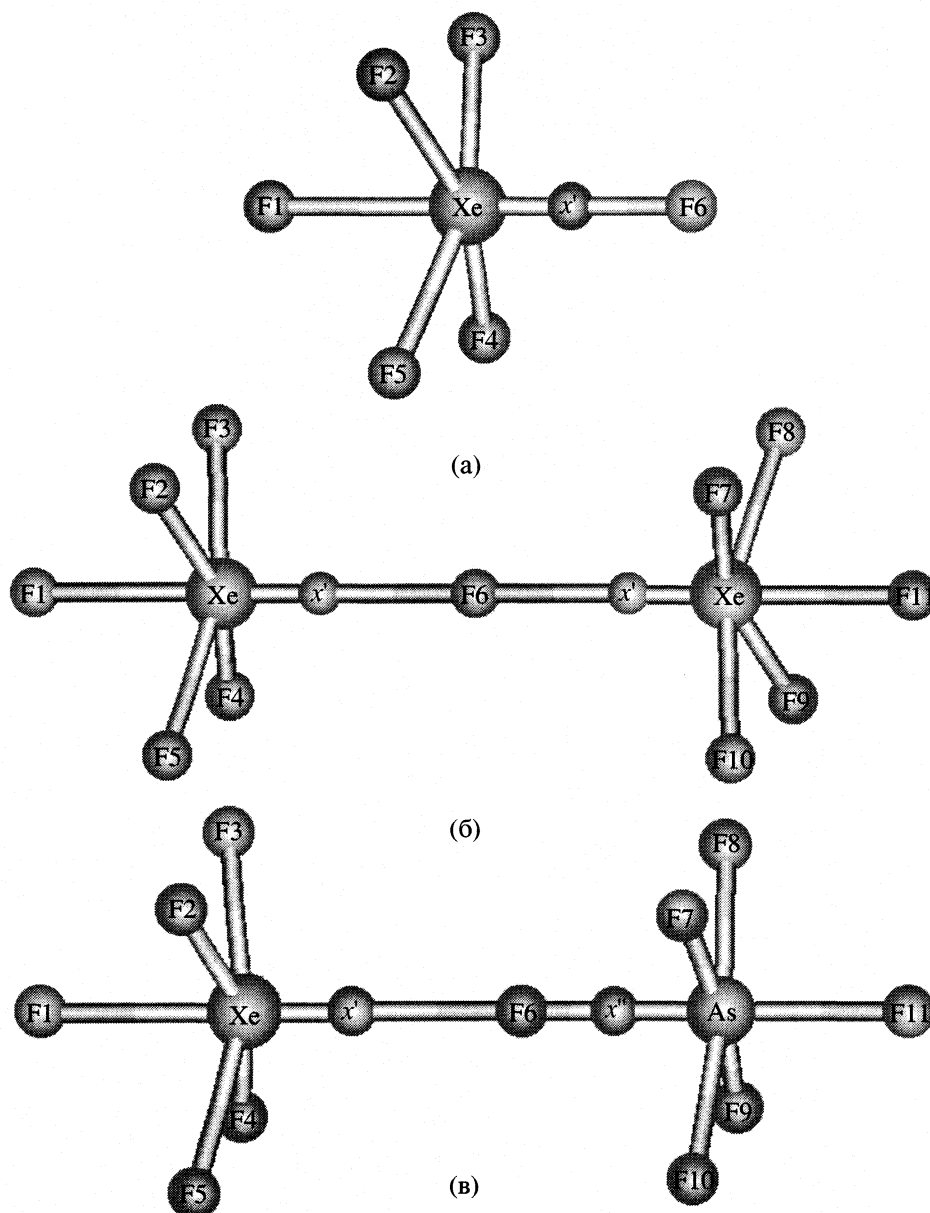


Рис. 1. Геометрическое строение молекул XeF_6 (а), $\text{XeF}_5^+ \text{XeF}_6$ (б), $\text{XeF}_5^+ \text{AsF}_6^-$ (в).

атомы Fi ($i = 1-5$) приближаются к атому Xe на $0.038 \text{ \AA}$, а атом F6 удаляется от него на $0.373-0.379 \text{ \AA}$. В результате на атоме F6 отрицательный заряд возрастает на $0.01-0.11e$ (табл. 1). В то же время значительно (в $1.74-1.79$ раз) уменьшается энергия связи $E_{\text{св}}$, что делает полученные комплексы более реакционноспособными по сравнению с XeF_6 .

В соединении $\text{XeF}_5^+ \text{XeF}_6$ величина $E_{\text{св}} = 0.0741 \text{ а.е.}$ слишком мала, и поэтому в реальной системе в твердой фазе гексафторид ксенона образует не димер, а тетра- или гексамер [14]. Для стабилизации

же катиона $\text{XeF}_5^+ \text{XeF}_6$ необходимо присутствие аниона другого фторида, связанного через “мостиковые” атомы F с обоими атомами Xe [15, 35], что увеличивает прочность молекулярной структуры. По этой причине в данной работе соединение $\text{XeF}_5^+ \text{XeF}_6$ рассматривается только в качестве объекта сравнения параметров молекул $\text{XeF}_5^+ \text{AF}_6^-$.

ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Расчет дипольного момента позволил количественно оценить полярность исследуемых соеди-

Таблица 1. Оптимизированные равновесные параметры: длины связей (r , Å), валентные углы (α , град), полная энергия (E), энергия связи $\text{Xe}\cdots\text{F}_6$ ($E_{\text{св}}$), дипольный момент μ и заряд q (по Малликену) на атомах связи $\text{Xe}\cdots\text{F}-\text{A}$ и катионе XeF_5^+ в гексафториде ксенона XeF_6 (симметрия C_{4v}), его димере $\text{XeF}_5^+ \text{XeF}_6$ и его солях $\text{XeF}_5^+ \text{AF}_6^-$ ($\text{A} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$).

Параметр	XeF_6	$\text{XeF}_5^+ \text{XeF}_6$	$\text{XeF}_5^+ \text{AsF}_6^-$	$\text{XeF}_5^+ \text{SbF}_6^-$	$\text{XeF}_5^+ \text{BiF}_6^-$
$r(\text{F1}-\text{Xe})$	1.854	1.842	1.846	1.846	1.846
$r(\text{Fi}-\text{Xe}), i = 2-5$	1.915	1.874	1.870	1.870	1.870
$\bar{r}(\text{Fi}-\text{Xe}), i = 1-5$	1.903 1.90 ± 0.01 [24, 33, 34]	1.868, 1.875 [14], 1.839 [15], 1.837 [35]	1.865, 1.82 [1], 1.81 [11]	1.865	1.865
$r(\text{Xe}\cdots\text{F6})$	2.145	2.519, 2.50 [14], 2.24 [15], 2.23 [35]	2.504, 2.72 [1]	2.520	2.518
$r(\text{F6}-\text{A})$	–	–	1.825, 1.74 [1]	1.976	2.061
$r(\text{A}-\text{Fi}), i = 7-10$	–	–	1.708	1.885	1.971
$r(\text{A}-\text{F11})$	–	–	1.689	1.871	1.960
$\bar{r}(\text{A}-\text{Fi}), i = 7-11$	–	–	1.704, 1.69 [1]	1.882	1.969
$\alpha(\text{F1}-\text{Xe}-\text{F2})$	80.8	81.1, 78.9 [14], 79.2 [15], 80.0 [35]	80.6, 80.4 [11]	80.6	80.6
$\alpha(\text{F6}-\text{A}-\text{F7})$	–	–	86.3	85.8	85.3
$-E$, а.е.	7828.2413	15556.8341	10559.9518	14639.2472	28421.3433
$-E_{\text{св}}$, а.е.	0.2677	0.0741	0.1539	0.1501	0.1497
$-E_{\text{св}}$, ккал/моль	167.99	46.00	96.58	94.19	93.94
μ , D	2.49	0.00	13.25	13.91	13.92
$q(\text{Xe})$, e	2.59	2.52	2.52	2.52	2.52
$-q(\text{F6})$, e	0.66	0.87	0.68	0.73	0.77
$q(\text{A})$, e	–	2.52	1.97	2.56	2.87
$q(\text{XeF}_5^+)$, e	0.66	0.94	0.95	0.95	0.95

Примечание. Для сравнения приведены усредненные данные по длинам связей из рентгеноструктурного анализа [1, 11, 14, 15, 24, 33–35].

нений (табл. 1). Более полный анализ молекулярной структуры можно осуществить при помощи современных методов топологического исследования распределения ЭП молекулы [16]. В этом способе проводится анализ критических точек, в которых градиент ЭП равен нулю. Их разделяют на максимумы, минимумы и седловые точки. Максимум, обычно наблюдаемый в месте нахождения ядра, формирует трехмерный аттрактор. Область, построенная траекториями векторного поля градиента, которые заканчиваются на ядре, определяет бассейн атома. В этой теории атом определяется как совокупность трехмерного аттрактора и связанного с ним бассейна [16]. Точка между двумя атомами имеет вид двухмерного аттрактора (седла) и называется критической точкой связи.

Для получения более детальных характеристик электронного распределения используют лапласиан ЭП [16, 36]. Это связано с тем, что лапласиан ЭП позволяет эмпирически выделить места локализации электронных пар [16, 36] (рис. 26). В силу этого распределение лапласиана ЭП

очень близко к картине межатомного взаимодействия, следующего из модели отталкивания валентных электронных пар [37–39].

Другой путь анализа химической связи и деталей распределения электронного заряда заключается в расчете ФЛЭ, которая характеризует пространственную локализацию электронных пар в атомах и молекулах [17]. Безразмерная скалярная функция локализации электронов имеет вид [40]

$$\eta = 1/(1 + [D_{\sigma}(r)/D_{\sigma}^0(r)]^2),$$

где r – декартова координата точки пространства. Функция плотности кинетической энергии электронов

$$D_{\sigma}(r) = 0.5 \sum |\nabla \phi_i(r)|^2 - 0.125 |\nabla \rho(r)|^2 / \rho(r)$$

характеризует степень локализации электронных пар, в соответствии с отталкиванием по принципу Паули [41]. Плотность однородного электронного газа, вычисленная в точке r

$$D_{\sigma}^0(r) = C_F \rho(r)^{5/3},$$

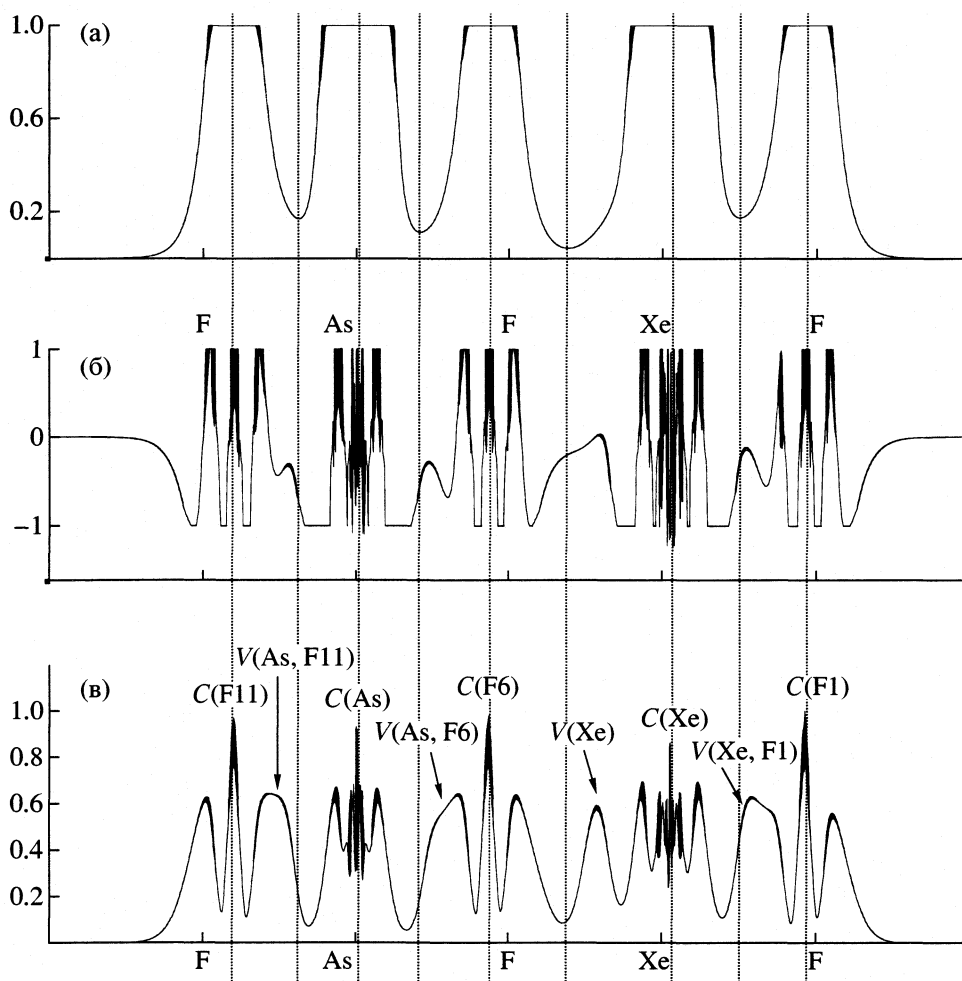


Рис. 2. Карты распределения электронной плотности ρ (а), ее лапласиана ЭП (б) и функции локализации электронов (в) вдоль главной оси в соединении $\text{XeF}_5^+\text{AsF}_6^-$.

где $C_F = 2.871$ а.е., играет роль фактора “нормировки”. Значение $\eta = 1$ соответствует полной локализации электронной пары, $\eta = 1/2$ вероятности, подобной распределению электронов в однородном электронном газе (электронная делокализация), и $\eta \approx 0$ проявляется на границе между электронными парами.

Посредством ФЛЭ можно получить информацию не только о степени полярности химической связи, но и выявить реакционную способность атомов и молекул. Кроме того, значения ФЛЭ, в отличие от лапласиана ЭП, лежат в интервале $\{0; 1\}$. Топологический анализ функции η позволяет выделить различные типы связей, наблюдаемые в молекулярной структуре. В топологии ФЛЭ, как и в распределении ЭП и ее лапласиана, выделяют бассейны аттракторов, в каждом из которых может быть найдена как минимум одна электронная пара [40, 42–44]. Различают два вида бассейнов. Остовные бассейны $C(X)$ соответствуют положению ядер X , в то время как валентные

бассейны формируют внешние электронные оболочки [43]. Важное значение имеют границы между валентными и остовными бассейнами, так как они определяют “синаптический порядок” [43] валентного бассейна. Этот параметр характеризует число остовов, с которыми валентный бассейн имеет общие границы. Валентный бассейн $V(X, Y)$ соответствует положению связывающей электронной пары между атомами X и Y , имеет второй синаптический порядок и является дисинаптическим аттрактором, в то время как бассейн неподеленной электронной пары $V(X)$ – моносинаптическим. Более сложно связанные бассейны называются полисинаптическими.

За локализацию электронов в распределении ФЛЭ принимают область, в которой значение ФЛЭ превышает 0,5; а аттрактор может быть использован как признак присутствия электронной пары.

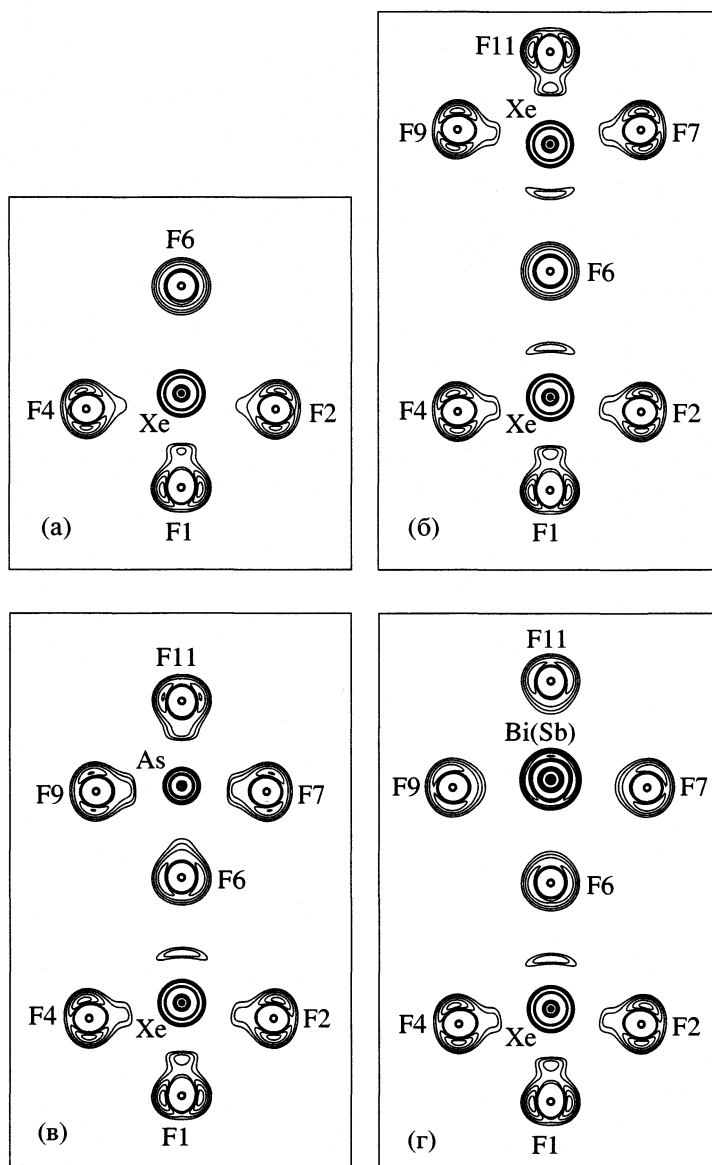


Рис. 3. Карты распределения ФЛЭ для гексафторида ксенона XeF_6 (в симметрии C_{4v}) (а), его димера $\text{XeF}_5^+ \text{XeF}_6^-$ (б) и солей $\text{XeF}_5^+ \text{AF}_6^-$, ($A = \text{As}$ (в), Bi , Sb (г)). Изолинии имеют значения $\eta = 0.5, 0.55, 0.6, 0.65, 0.7, 0.75$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Профили распределения ЭП, ее лапласиана и ФЛЭ вдоль основной оси молекулы $\text{XeF}_5^+ \text{AsF}_6^-$ представлены на рис. 2. Они показывают, что электронные оболочки, связывающие и несвязывающие валентные электронные пары, наблюдаемые в распределении лапласиана ЭП, проявляются также в ФЛЭ. Сходство геометрических структур молекул $\text{XeF}_5^+ \text{AF}_6^-$ ($A = \text{As}$, Sb и Bi) нашло свое отражение и в топологических свойствах ФЛЭ, где наблюдается одинаковое число и типы аттракторов (рис. 3). В каждой молекуле

обнаружены 13 остовных аттракторов, т.е. $C(A)$, $C(\text{Xe})$ и $C(\text{Fi}, i = 1-11)$, которые соотносятся с локализацией электронов соответствующих атомных остовов, и 12 валентных аттракторов: дисинаптических $V(\text{Fi}, i = 1-5, \text{Xe})$, $V(A, \text{Fi}, i = 6-11)$ и моносинаптического $V(X)$. Наиболее прочно связаны атомы Xe и F1 , между которыми наблюдается максимум, соответствующий аттрактору $V(\text{F1}, \text{Xe})$, смещенному к атому F1 . Другие атомы F также притягивают к себе связывающую электронную пару, но в меньшей степени. Особое место занимает в молекуле взаимодействие $\text{Xe} \cdots \text{F6}$. На линии этого взаимодействия дисинаптический аттрактор $V(\text{Xe}, \text{F6})$ сильно смещен к атому Xe

Таблица 2. Параметры критических точек в распределении электронной плотности вдоль линии связи $\text{Xe}\cdots\text{F}_6\text{--A}$

Параметр	XeF_6	$\text{XeF}_5^+\text{XeF}_6$	$\text{XeF}_5^+\text{AsF}_6^-$	$\text{XeF}_5^+\text{SbF}_6^-$	$\text{XeF}_5^+\text{BiF}_6^-$
R	—	5.038	4.329	4.496	4.549
r'	2.145	2.519	2.504	2.520	2.494
r''			1.825	1.976	2.055
x'	1.1719	1.4172	1.4171	1.4248	1.4217
x''			0.8460	0.9988	1.0733
ρ'	0.0946	0.0439	0.0431	0.0420	0.0425
ρ''			0.1089	0.0936	0.0838
$-\lambda'_{12}$	0.1179	0.0493	0.0496	0.0483	0.0490
$-\lambda''_{12}$			0.1659	0.1393	0.1188
λ'_3	0.5246	0.2871	0.2978	0.2897	0.2916
λ''_3			0.8495	0.8434	0.7835
$\nabla^2\rho'$	0.2888	0.1886	0.1986	0.1930	0.1936
$\nabla^2\rho''$			0.5177	0.5648	0.5458

Примечание. Геометрические параметры измеряются в Å, а остальные – в а.е.; для XeF_6 и $\text{XeF}_5^+\text{XeF}_6$ приведены параметры только для одной критической точки.

(рис. 3). Это указывает на то, что атомы Хе и F6 взаимодействуют по типу закрытых оболочек, и данное взаимодействие имеет электростатическую природу [39].

Связь с участием “мостикового” атома фтора $\text{Xe}\cdots\text{F}\cdots\text{A}$ представляет в исследуемых соединениях большой интерес, так как именно ее параметры определяют многие свойства комплекса, в том числе реакционную способность. Во всех соединениях структурный компонент XeF_5^+ обладает практически одинаковым строением и картиной локализации электронов (рис. 3, табл. 1), поэтому величина взаимодействия между атомами Хе и F6 зависит в основном от природы атома А, с которым атом F6 также образует химическую связь.

В табл. 2 представлены количественные характеристики связи $\text{Xe}\cdots\text{F}\cdots\text{A}$: ее длина $R = r' + r''$, расстояния от атома F6 до атомов Хе (r') и А (r''). Также для компонентов этой связи отмечены критические точки связи в распределении лапласиана ЭП (рис. 1), определены их основные характеристики (табл. 2). Переменные с одним штрихом (r' , критическая точка связи X' , расстояние от нее до атома ксенона x' , ЭП ρ' , лапласиан ЭП $\nabla^2\rho'$ и его собственные значения λ'_1 , λ'_2 , λ'_3) относятся к компоненту $\text{Xe}\cdots\text{F}_6$, а переменные с

двумя штрихами (r'' , X'' , x'' , ρ'' , $\nabla^2\rho''$, λ''_1 , λ''_2 , λ''_3) – к компоненту F6–А.

Геометрические параметры связи $\text{Xe}\cdots\text{F}\cdots\text{A}$ изменяются неравномерно (табл. 2). Значение r' во всех комплексах почти одинаковое, а r'' увеличивается с ростом заряда ядра атома А от 1.825 до 2.055 Å. Одновременно происходит уменьшение ЭП от $\rho'' = 0.1089$ до 0.0838 а.е. Это характеризует ослабление связи F6–А. Параметры X' , в отличие от X'' , изменяются незначительно (табл. 2), что указывает на одинаковое межатомное взаимодействие на линии связи $\text{Xe}\cdots\text{F}_6$ во всех молекулах $\text{XeF}_5^+\text{AF}_6^-$. Среди исследованных молекул наиболее слабо связана молекула $\text{XeF}_5^+\text{SbF}_6^-$, имеющая $\rho' = 0.0420$ а.е. Самая прочная связь наблюдается у соединения XeF_6 , для которого $\rho' = 0.1425$ а.е. и $\nabla^2\rho' = -0.0383$ а.е. Для сравнения приведем значения ЭП и ее лапласиана в критической точке связи сильной ковалентной связи в случае молекулы HF: $\rho = 0.6571$ а.е., $\nabla^2\rho = -0.7594$ а.е.

Очевидно, что слабое взаимодействие атомов Хе и F6 имеет полярный характер. На линии связи F6–А это взаимодействие более интенсивно, однако невысокое значение ЭП ($\rho'' = 0.0838\text{--}0.1089$ а.е.) и положительный знак ее лапласиана ($\nabla^2\rho'' = 0.5177\text{--}0.5458$ а.е.) свидетельствуют о том, что

данная связь сильно уступает ковалентной связи в молекуле HF. Картина распределения ФЛЭ показывает сходство связей A–F6 и A–Fi ($i = 7-11$) (рис. 3), поэтому вывод, сделанный о характере взаимодействия атомов A и F6, можно перенести и на все остальные связи A–Fi ($i = 7-11$). При рассмотрении же этих связей в ряду соединений $\text{XeF}_5^+\text{AF}_6^-$ (A = As, Sb, Bi) наблюдается снижение степени межатомного взаимодействия (рис. 3), которое выражается в уменьшении отличия бассейнов атомов Fi ($i = 6-11$) от сферической симметрии.

Ярко выраженные несвязывающие максимумы (рис. 3) близ атомов F, указывают места локализации неподеленных электронных пар, благодаря которым атомы F являются реакционными центрами. Карты распределения ФЛЭ (рис. 3) позволяют проследить изменение в степени локализации электронных пар в бассейне атома F при увеличении или уменьшении межатомного взаимодействия. Наибольшей степенью локализации обладают пары, расположенные вокруг атома Хе, поэтому для катиона XeF_5^+ образование связей с участием “мостикового” атома фтора более выгодно, чем для анионов AF_6^- . Среди атомов F особое положение занимает атом F6, который имеет высокий отрицательный заряд: от -0.66 для XeF_6 до $-0.87e$ для $\text{XeF}_5^+\text{XeF}_6$. Локализация электронов в бассейне $V(X)$, высокая полярность связи Хе–F6 и пространственная открытость позволяют атому Хе быть центром нуклеофильной атаки. С другой стороны, на атомах F расположен центр электрофильной атаки. Это и приводит к образованию связей с участием “мостиковых” атомов фтора [7, 11–15], вследствие чего в твердом состоянии XeF_6 и его соли образуют сложную полимерную структуру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные нами результаты позволяют сделать следующие выводы. При образовании комплексных соединений с участием структуры $\text{XeF}_5^+\text{XeF}_6$ средняя длина связи Хе–F изменяется: в твердофазовом гексафториде ксенона увеличивается на $0.007 \text{ \AA}$, а в молекулярных системах типа $[\text{XeF}_5^+\text{XeF}_6][\text{MF}_6^-]$ уменьшается на $0.03 \text{ \AA}$. Катион XeF_5^+ во всех исследованных молекулах $\text{XeF}_5^+\text{AF}_6^-$ имеет одинаковое строение, а в соединении $\text{XeF}_5^+\text{XeF}_6$ отличается на $0.003 \text{ \AA}$ для длин связей Хе–F и на 0.5 град для валентных углов $\alpha(\text{F1}-\text{Xe}-\text{F2})$. В ряду соединений $\text{XeF}_5^+\text{AF}_6^-$ (A = As, Sb, Bi) происходит увеличение дипольного момента

молекулы от 13.25 до 13.92 D , одновременно заряд на атоме F6 возрастает от -0.68 до $-0.77e$.

При образовании молекулы $\text{XeF}_5^+\text{AF}_6^-$ из XeF_6 и AF_5 связи Хе–Fi ($i = 1-5$) становятся короче на $0.038 \text{ \AA}$, а связи Хе...F6 – длиннее на $0.373-0.379 \text{ \AA}$. Отрицательный заряд на атоме F6 возрастает на $0.01-0.11e$, а энергия связи Хе...F6 уменьшается в $1.74-1.79$ раз. На линии связи Хе...F6 аттрактор $V(X, Y)$ значительно смещен к атому Хе. Это указывает на то, что взаимодействие между атомами Хе и F6 происходит по типу закрытых оболочек и имеет электростатическую природу. Анализ критических точек связи в распределении лапласиана ЭП и ФЛЭ указывает на ослабление связи F6–A в соединениях $\text{XeF}_5^+\text{AF}_6^-$ в ряду: As, Sb, Bi. Однако при этом геометрические и топологические параметры связи Хе...F6 практически не изменяются.

Химическая связь между атомами A и F6 гораздо слабее ковалентной связи в молекуле HF, но и не обладает, при этом, ярко выраженной ионной природой. Самое сильное взаимодействие между атомами проявляется на линии связи Хе–F1, хотя и эта связь далека от ковалентной. На атомах F в распределении ФЛЭ проявляется локализация неподеленных электронных пар, определяющая донорные свойства фтора, причем сильнее для катиона XeF_5^+ . Это свидетельствует о том, что эти свойства более ярко выражены у атомов фтора, расположенных в катионе XeF_5^+ . Локализация электронов на атомах F формирует центр электрофильной атаки, а высокий заряд на атоме Хе и его пространственная открытость – центр нуклеофильной атаки, что объясняет высокую тенденцию гексафторида ксенона и его комплексных фторидов к образованию связей с участием “мостикового” атома F. Наибольшей реакционной способностью обладает молекула $\text{XeF}_5^+\text{SbF}_6^-$, параметры критической точки связи X' которой ($\rho = 0.0420 \text{ а.е.}$, $\nabla^2\rho = 0.1930 \text{ а.е.}$) характеризуют взаимодействие между атомами Хе и F6 в этой молекуле как самое слабое среди исследуемых соединений.

Таким образом, картина распределения ФЛЭ помогает понять строение комплексных фторидов ксенона и их высокую реакционную способность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bartlett N., Sladky F.O. // The Chemistry of the Monoatomic Gases. 1973. V. 4. P. 316.
2. Bartlett N., Sladky F.O. // Comprehensive Inorg. Chem. / Ed. by J.C. Bailar, A.F. Trotman. N.Y.: Pergamon Press, 1973. V. 1. P. 213.

3. *Набиев Ш.Ш.* // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 12. С. 2016.
4. *Holoway J.H.* // Chem. Britain. 1987. V. 23. № 6. P. 658
5. *Gasner E.L., Claassen H.H.* // Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 1937.
6. *Adams C.J., Bartlett N.* // Isr. J. Chem. 1978. V. 17. P. 114.
7. *Selig H.* // Sci. 1964. V. 144. P. 537.
8. *Pullen K.E., Cady G.H.* // Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 2267.
9. *Christe K.O., Curtis E.S., Wilson R.D.* // J. Inorg. Nucl. Chem. Suppl. 1976. P. 159.
10. *Gillespie R.G., Schrobilgen G.J.* // Inorg. Chem. 1974. V. 13. № 4. P. 765.
11. *Bartlett N., DeBoer B.G., Hollander F.J. et al.* // Ibid. 1974. V. 13. № 4. P. 780.
12. *Gard G.L., Cady G.H.* // Ibid. 1964. V. 3. P. 1745.
13. *Druzina B., Zemva B.* // J. Fluor. Chem. 1988. V. 39. P. 309.
14. *Burbank R.D., Jones G.R.* // Sci. 1970. V. 168. P. 248.
15. *Benkic P., Golic L., Koller J., Zemva B.* // Acta Chim. Slov. 1999. V. 46(2). P. 239.
16. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
17. *Becke A.D., Edgecombe K.E.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 5397.
18. *Granovsky A.A.* <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
19. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347
20. *Цветков А.В., Бобров М.Ф., Цирельсон В.Г.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 6.
21. *Crawford T.D., Springer K.W., Shaefer III H.F.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 8. P. 3307.
22. *Kaupf M., Van Wullen C., Franke R. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 47. P. 11939.
23. *Gasner E.L., Claassen H.H.* // Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 1937.
24. *Gavin R.M.Jr., Bartell L.S.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 2460.
25. *Claassen H.H., Goodman G.L., Kim H.* // Ibid. 1972. V. 56. P. 5042.
26. *Pitzer K.S., Bernstein L.S.* // Ibid. 1975. V. 63. P. 3849.
27. *Набиев Ш.Ш., Климов В.Д., Ходжиев Б.С.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 8. С. 2125.
28. *Cutler J.N., Bancroft G.M., Bozek J.D. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 9127.
29. *Yu D., Chen Z.* // J. Mol. Struct. 2001. V. 540. P. 29.
30. *Koga T., Tatewaki H., Shimazaki T.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 328. P. 437.
31. *Biegler-König F.W., Bader R.F.W., Tang T.-H.* // J. Comput. Chem. 1982. V. 3. P. 317.
32. *Бобров М.Ф., Яковлев М.В.* // Успехи в химии и химической технологии. Вып. XIV: Ч. 3. М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева. 2000. С. 61.
33. *Bartell L.S., Gavin R.M., Thompson H.B., Chernick C.L.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 2547.
34. *Harshbarger W., Bohn R.K., Bauer S.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 6466.
35. *Leary K., Zalkin A., Bartlett N.* // Inorg. Chem. 1974. V. 13. № 4. P. 775.
36. *Popelier P.L.A.* // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 197. P. 169.
37. *Gillespi R.J., Hargitty I.* // The VSEPR Model of Molecular Geometry. Allyn and Bacon. Boston. MA, 1991.
38. *Gillespi R.J., Robinson E.A.* // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1996. B. 35. S. 495.
39. *Gillespi R.J.* // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 197. P. 51.
40. *Savin A., Silvi B., Colonna F.* // Can. J. Chem. 1996. V. 74. P. 1088.
41. *Savin A., Jepsen O., Flad J. et al.* // Angew. Chem. 1992. B. 31. S. 187.
42. *Silvi B., Savin A.* // Nature (L.). 1994. V. 371. P. 683.
43. *Kohout M., Savin A.* // Int. J. Quant. Chem. 1996. V. 60. P. 857.
44. *Noury S., Colonna F., Savin A., Silvi B.* // J. Mol. Struct. 1998. V. 450. P. 59.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АДСОРБЦИИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА НА НАТРИЕВОЙ И ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЕВОЙ ФОРМАХ МОНТМОРИЛЛОНИТА

© 2002 г. С. З. Муминов, Д. Б. Гулямова, Э. А. Сеитова, Г. Б. Рахимова

Академия наук Республики Узбекистан, Институт общей и неорганической химии, Ташкент

Поступила в редакцию 29.08.2001 г.

Определены дифференциальная изостерическая теплота и энтропия адсорбции паров четыреххлористого углерода на дегидратированном натриевом и тетраметиламмониевом монтмориллонитах. По температурной зависимости параметров адсорбционного равновесия установлено, что замещение ионов Na^+ на $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ приводит к увеличению объема микропор и теплоты адсорбции; изменение дифференциальной энтропии адсорбции CCl_4 на натриевом монтмориллоните при всех заполнениях отрицательно, а на органомонтмориллоните в интервале заполнений $\theta \approx 0.2\text{--}0.3$ положительно, при других заполнениях – отрицательно.

При замещении обменных неорганических ионов монтмориллонита на органические создается микропористая цеолитоподобная структура. Сорбенты с такой структурой могут заменить дефицитные синтетические цеолиты и активные угли в адсорбционных технологиях [1]. Для получения достоверной информации о механизме адсорбции различных веществ на указанных сорбентах необходимо исследовать энергетические характеристики.

В данной работе на исходном Na-монтмориллоните (азкамарском белом бентоните) и на тетраметиламмониевом монтмориллоните, полученном путем модифицирования минерала тетраметиламмониевыми катионами, исследованы изотермы, теплоты и энтропии адсорбции четыреххлористого углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетраметиламмониевый монтмориллонит был получен по методу [2] обработкой 2%-ной суспензии глины 0.02 н. водным раствором тетраметиламмоний гидрохлорида. Межслоевое расстояние в монтмориллоните по оси c после модифицирования составляло $\Delta d_{001} = 0.56$ нм. Такие щелевидные микропоры вполне доступны для молекул CCl_4 . Изотермы адсорбции CCl_4 на дегидратированном натриевом (образец I) и тетраметиламмониевом (образец II) монтмориллонитах получены с помощью весов Мак-Бена, а серия изостер – на изостерной установке [3] с малым объемом “мертвого пространства”. Перед измерением адсорбции паров CCl_4 образцы I и II нагревались в вакууме при 423 К до достижения остаточного давления в системе $\sim 1.33 \times 10^{-3}$ Па.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции CCl_4 при 293 К. Изотерма адсорбции CCl_4 на образце I, в начальной области p/p_s , как и в случае адсорбции бензола [4], имеет малую крутизну, что свидетельствует о протекании процесса сорбции в основном на внешней поверхности сорбента без проникновения в межслоевое пространство минерала [5]. Изотерма адсорбции CCl_4 на образце II при малых давлениях круто поднимается, что характерно для микропористых адсорбентов. Петли гистерезиса на изотермах адсорбции CCl_4 мож-

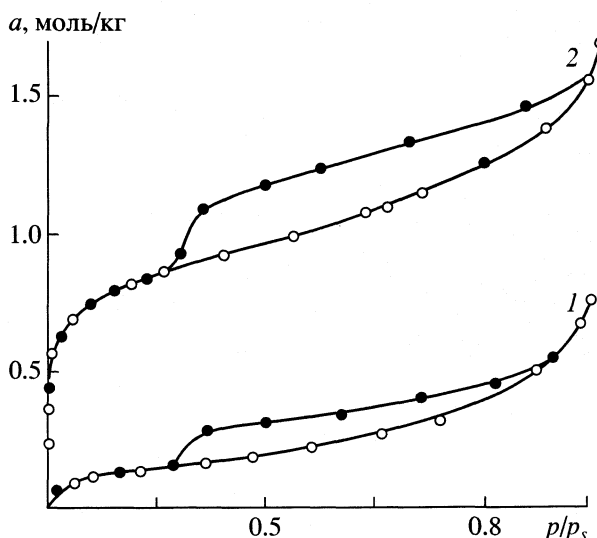


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров четыреххлористого углерода на натриевом (1) и тетраметиламмониевом (2) монтмориллонитах.

но отнести к типу В по классификации Де Бура [6]. Этот тип гистерезиса может быть обусловлен адсорбцией в щелевидных микропорах [7].

Модифицирование приводит к тому, что адсорбция CCl_4 на образце II в области малых и средних p/p_s гораздо больше, чем на образце I. Если для образца I емкость монослоя $a_m = 0.15$ моль/кг, удельная поверхность $s = 35$ м²/г, предельная адсорбция при насыщении $a_s = 0.81$ моль/кг, то для образца II указанные величины составили соответственно 0.65 моль/кг, 151 м²/г и 1.75 моль/кг. Особенно большой рост адсорбции на монтмориллоните в результате модифицирования имеет место при малых p/p_s (в ~5 раз), а при насыщении адсорбция увеличивается в 2 раза.

Об изменениях природы активных центров монтмориллонита при замещении ионов Na^+ на $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ можно судить, сопоставляя тепловые и энтропийные данные по адсорбции CCl_4 на исходном и модифицированном сорбентах. Энергетические данные определены по серии изостер адсорбции и десорбции CCl_4 , измеренных в интервале 260–350 К и при заполнениях от доли монослоя до полного насыщения. Для примера на рис. 2 приведено семейство изостер адсорбции и десорбции CCl_4 в координатах $\lg p - T^{-1}$, измеренных на образце II. Изостеры в этих координатах аппроксимируются прямыми линиями. Наклоны изостер меняются в зависимости от количества адсорбированного CCl_4 . По изменению тангенса угла наклона изостерических прямых были рассчитаны дифференциальные изостерические теплоты адсорбции (десорбции) паров CCl_4 (рис. 3). Зависимость теплоты сорбции от количества адсорбированного вещества для системы CCl_4 – образец II (кривая 2) имеет волнообразную форму и характеризуется резким уменьшением значений теплоты адсорбции (Q_a) и десорбции CCl_4 (Q_d) вплоть до $a = 0.27$ моль/кг. В минимуме кривой значения $Q_a^{\min} \approx 43.0$, а $Q_d^{\min} \approx 53.1$ кДж/моль. За минимумом теплота сорбции, резко повышаясь, достигала максимального значения $Q_a^{\max} \approx 56.0$, $Q_d^{\max} \approx 60.1$ кДж/моль (при $a = 0.38$ моль/кг). При увеличении адсорбции CCl_4 до 0.49 моль/кг величины Q_a и Q_d уменьшались соответственно на ~9.5 и ~8.1 кДж/моль. При $a \approx 0.49$ –0.76 моль/кг теплоты сорбции практически оставались без изменения ($Q_a \approx 46.5$, $Q_d \approx 52.0$ кДж/моль). Рост адсорбции CCl_4 от 0.76 до 1.60 моль/кг привел к постепенному снижению теплот сорбции и приближению их при больших значениях a к теплоте конденсации объемной фазы ($\lambda = 33.2$ кДж/моль).

Зависимость теплоты сорбции от количества адсорбированного CCl_4 на образце I (кривая 1), рассчитанная по сериям изостер адсорбции (десорбции), в отличие от кривой 2 проходит зна-

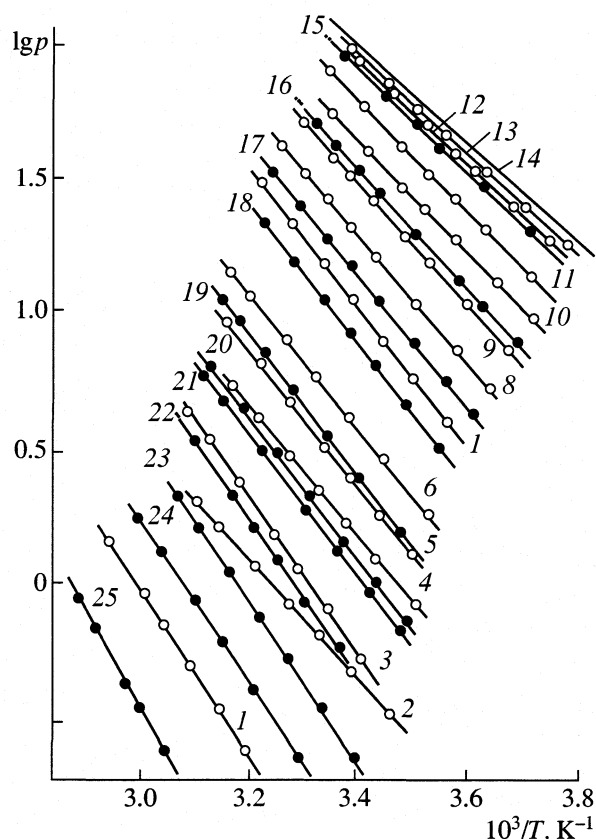


Рис. 2. Изостеры адсорбции (1–13) и десорбции (15–25) паров четыреххлористого углерода на тетраметилламмониевом монтмориллоните, соответствующие различным количествам адсорбированного вещества (моль/кг): 1 – 0.14, 2 – 0.23, 3 – 0.38, 4 – 0.47, 5 – 0.55, 6 – 0.62, 7 – 0.77, 8 – 0.85, 9 – 0.94, 10 – 1.02, 11 – 1.14, 12 – 1.50, 13 – 1.65, (14 – зависимость $\lg p_s$ от T^{-1} для неадсорбированного CCl_4), 15 – 1.46, 16 – 1.12, 17 – 0.85, 18 – 0.75, 19 – 0.61, 20 – 0.53, 21 – 0.49, 22 – 0.37, 23 – 0.28, 24 – 0.20, 25 – 0.097.

чительно ниже и характеризуется начальным уменьшением теплоты сорбции от ~45 кДж/моль (при $a \approx 0.30$ моль/кг) до значений, близких к теплоте конденсации CCl_4 . Далее в области $a \approx 0.30$ –0.40 моль/кг величина Q_a и параллельно с ней Q_d несколько повышаются, достигая максимального значения ($Q_a^{\max} \approx 35.0$, $Q_d^{\max} \approx 36.5$ кДж/моль). В дальнейшем за максимумом величины Q_a и Q_d постепенно уменьшаются, приближаясь к λ .

Как отмечено в [8], адсорбция CCl_4 при $p/p_s < 0.005$ (что соответствует адсорбции $a < 0.3$ моль/кг) протекает только на внешней поверхности тетраметилламмониевого монтмориллонита. При более высоких давлениях молекулы адсорбата внедряются в межслоевое пространство органомонтмориллонита, и адсорбция определяется в основном щелевидной микропористостью. Теплоты адсорбции CCl_4 на образцах I и II, полученные экстрапо-

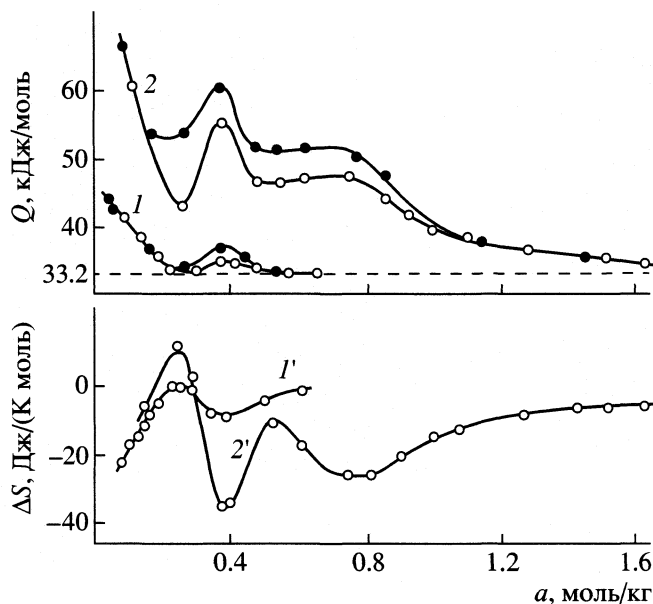


Рис. 3. Дифференциальная изостерическая теплота (1, 2) и энтропия (1', 2') адсорбции паров четыреххлористого углерода на натриевом (1, 1') и тетраметиламмониевом (2, 2') монтмориллонитах.

ляцией кривых 1 и 2 до нулевого заполнения, составили соответственно 48.5 и 81.2 кДж/моль. Неоднородность поверхности образца II обусловлена наличием активных центров, а именно, катионов тетраметиламмония, ионов Na^+ , не замещенных на органические ионы, а также частично поверхностными гидроксидными и др., а неоднородность образца I – обменными катионами Na^+ , и поверхностными гидроксидными.

Так как молекулы CCl_4 нечувствительны к дегидратации, например, кремнезема [9], то можно утверждать, что выделение теплоты адсорбции на исследуемых образцах обусловлено, в основном взаимодействием молекул адсорбата с катионами тетраметиламмония (для образца II) и ионами Na^+ (в случае образца I). Подъем Q за минимумом для системы CCl_4 – образец II объясняется взаимодействием внедренных в щелевидные микропоры молекул CCl_4 с катионами $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ и проявлением в определенной степени межмолекулярного взаимодействия адсорбат–адсорбат. Для системы CCl_4 – образец I повышение теплоты Q за минимумом и ее экстремальный характер объясняются взаимодействием адсорбированных молекул, проявляющимся в полислоях. Как следует из хода кривой 2, за максимумом примерно до заполнения объема микропор $\theta = 0.5$ величины Q_a и Q_d снижаются до уровня 47.1 и 51.0 кДж/моль. Постоянство теплот сорбции при $\theta = 0.5$ –0.8, т.е. в области завершения заполнения объема микропор, свидетельствует о равномерном распределении активных центров в большей части щелевид-

ных микропор органоомонтмориллонита и о формировании ион-молекулярных комплексов.

Зная теплоту адсорбции и изменение максимальной дифференциальной работы адсорбции, вычисленные из изотерм, мы определили изменение дифференциальной энтропии адсорбции:

$$\Delta S = -(Q - \lambda - A)/T,$$

где A – максимальная дифференциальная работа при обратимом изотермическом переносе одного моля адсорбата из нормальной жидкости на бесконечно большое количество адсорбента. Величина ΔS при малых заполнениях на обоих адсорбентах отрицательна. Так, для системы CCl_4 – образец I (кривая 1') при $a \approx 0.08$ моль/кг значение $\Delta S = -6$ Дж/(К моль). С ростом адсорбции энтропия ΔS для обеих систем растет, достигая максимального значения при $a \approx 0.22$ моль/кг. Для системы с образцом I величина $\Delta S^{\text{max}} \approx 0$, т.е. при указанном заполнении подвижность адсорбированных молекул близка к подвижности молекул CCl_4 в объемной жидкости, а для системы с образцом II в этой области величина ΔS растет, приобретая положительные значения. В максимуме кривой $\Delta S^{\text{max}} \approx 12$ Дж/(К моль).

Такое изменение энтропии адсорбции с заполнением указывает на нелокализованный характер адсорбции, т.е. молекулы CCl_4 , адсорбированные на внешней поверхности образца II, ведут себя как молекулы в газообразной фазе. Такое изменение энтропии в какой-то степени может быть связано с конфигурационной составляющей энтропии [10]. На кривой 1' за максимумом при $a \approx 0.35$ моль/кг обнаруживается слабый минимум, возможно, обусловленный взаимодействием молекул CCl_4 в полислоях и капиллярном конденсате. Для другой системы CCl_4 – образец II за максимумом в области $a \approx 0.38$ моль/кг обнаруживается глубокий минимум $\Delta S^{\text{min}} \approx -35$ Дж/(К моль). Такой характер изменения ΔS на этом участке заполнения объясняется достаточно сильным взаимодействием молекул CCl_4 с обменными органическими катионами в межслойном пространстве и взаимодействием адсорбат–адсорбат. Рост ΔS в области $a \approx 0.38$ –0.52 моль/кг, достигающий максимального значения $\Delta S \approx -11.5$ Дж/(К моль), по-видимому, обусловлен межмолекулярным взаимодействием молекул CCl_4 , заполняющих микропоры. В этой области адсорбции, где теплота остается постоянной, величина ΔS сначала уменьшается, приобретая минимальное значение $\Delta S^{\text{min}} \approx -25$ Дж/(К моль), а далее растет. Рост связан с увеличением подвижности молекул CCl_4 в полислоях и капиллярном конденсате.

Таким образом, получена информация об изменении поверхностных свойств и пористой структуры монтмориллонитовой глины при замещении ионов Na^+ на $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$. Установлена зависимость

дифференциальной изостерической теплоты и энтропии адсорбции от количества адсорбированного CCl_4 . Показано, что теплота адсорбции на тетраметиламмониевом монтмориллоните гораздо выше, чем на Na-монтмориллоните, ее изменение с адсорбцией имеет сложный характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Муминов С.З., Гулямова Д.Б., Арипов Э.А. // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 6. С. 1295.
2. Куриленко О.Д., Михалюк Р.В. // Коллоидн. журн. 1959. Т. 21. № 7. С. 195.
3. Муминов С.З. // Узб. хим. журн. 1965. № 6. С. 58.
4. Муминов С.З., Арипов Э.А. Исследования в области термодинамики и термохимии адсорбции на глинистых минералах. Ташкент: ФАН, 1987. 144 с.
5. Barrer R.M., MacLeod D.M. // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 1290.
6. de Boer J.M. // The structure and properties of porous materials. L.: Butterworth, 1958. P. 68.
7. Муминов С.З., Арипов Э.А. // Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1976. С. 71.
8. Бондаренко С.В., Жукова А.И., Тарасевич Ю.И. и др. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. № 4. С. 891.
9. Бабкин И.Ю., Киселев А.В. // Журн. физ. химии. 1963. Т. 57. № 1. С. 228.
10. Hill T.L. // J. Phys. Chem. 1949. № 7. P. 520.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

МИКРОПОРИСТАЯ СТРУКТУРА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2002 г. А. И. Юсевич, Е. И. Грушова

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 15.10.2001 г.

Адсорбционным методом изучена микропористая структура промышленных активированных углеродных волокнистых материалов различных типов. Рассчитаны дифференциальные функции распределения объема пористого пространства адсорбентов по размерам микропор, исследовано влияние степени активации адсорбента на характер функции распределения.

Активированные углеродные волокнистые материалы (АУВМ) являются перспективными промышленными адсорбентами. Развитая пористость, высокая динамика сорбции и десорбции, обусловленная малым диаметром элементарного волокна, простота регенерации делают эту разновидность углеродных адсорбентов реальной альтернативой традиционным активным углям.

Однако для разработки новых направлений использования АУВМ и обоснованного выбора адсорбентов для конкретных технологических целей необходимо знание их пористой структуры. Выпускаемые промышленностью АУВМ, как правило, имеют характеристики адсорбционного объема по бензолу, емкости по метиленовому голубому и йоду. Первый показатель соответствует суммарному объему микро- и мезопор [1], второй и третий дают представление о поверхности адсорбента, образованной порами с диаметрами более 1.5 нм [2]. Очевидно, что эти данные позволяют сделать лишь весьма общие выводы об адсорбционных свойствах АУВМ. Поэтому существует необходимость в установлении взаимосвязи между степенью активации АУВМ и распределением объема пористого пространства по размерам пор.

Как известно [1], определяющую роль в процессах адсорбции на углеродных адсорбентах играют микропоры. Поэтому целью представляемой работы являлось исследование микропористой структуры промышленных АУВМ.

При исследовании микропористой структуры углеродных адсорбентов адсорбционными методами широко применяют различные модификации уравнения Дубинина–Астахова для однородномикропористых адсорбентов [3, 4]:

$$a(A) = \frac{W_{\text{mi}}}{v^*} \exp\left(-\left(\frac{AR}{14.8\beta}\right)^n\right), \quad (1)$$

где $a(A)$ – величина адсорбции, моль/г; W_{mi} – объем микропор, см³/г; v^* – мольный объем адсорбата при относительном давлении, равном единице,

см³/моль; A – дифференциальная максимальная мольная работа адсорбции, кДж/моль; R – радиус инерции микропоры, нм; β – коэффициент аффинности; n – параметр, значение которого устанавливается эмпирически.

После логарифмирования (1) методом “касательных” определяют дискретные значения размеров микропор и соответствующих им объемов [5]. Однако рентгеновские малоугловые исследования показали [6], что углеродные адсорбенты имеют полидисперсную микропористую структуру с непрерывным распределением микропор по размерам. Поэтому применение (1) для интерпретации адсорбционных данных весьма условно и зачастую дает искаженные результаты. В этом смысле гораздо более строгим является интегральное уравнение физической адсорбции теории объемного заполнения микропор [7]:

$$a(A) = \frac{k}{v^*} \int_0^{\infty} N(R) R^3 \exp\left(-\left(\frac{AR}{14.8\beta}\right)^n\right) dR, \quad (2)$$

где $N(R)$ – число микропор в единице массы адсорбента, радиус которых заключен в интервале от R до $R + dR$ (дифференциальная функция распределения); k – усредненный формфактор.

На основе (2) предложен итерационный метод расчета распределения микропор по размерам без предварительного задания вида функции распределения [8]. Согласно указанному методу, распределение n -го приближения рассчитывается по формулам:

$$N_n(R) = \frac{a(A)v^*N_{n-1}(R)}{AN_{n-1}(A)},$$

$$R = C_n \frac{14.8\beta}{A} \left(\frac{3}{n}\right)^{1/n}, \quad (3)$$

$$AN_{n-1}(A) = \int_0^{\infty} N_{n-1}(R) R^3 \exp\left(-\left(\frac{AR}{14.8\beta}\right)^n\right) dR,$$

где C_n – корректирующий множитель.

Распределение нулевого приближения получено решением (2) методом Лапласа [7]:

$$N_0(R) = Da(A)A^4, \quad (4)$$

где $D = \text{const.}$

Достоверность итерационного метода подтверждена совместными адсорбционными и малоугловыми рентгеновскими исследованиями микропористой структуры активных углей [9–10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили АУВМ Светлогорского ПО “Химволокно” (Республика Беларусь), полученные термообработкой вискозной ткани. Нами выбраны адсорбенты двух типов: “бусофит” (ТУ РБ 00204056-108-95) и “увисорб” (ТУ РБ 00204056.134-97), отличающиеся применяемыми антипирренами и, следовательно, технологиями карбонизации и активации. Каждый тип АУВМ был представлен образцами с низкой, средней и высокой степенью активации: “бусофит” – 1Б, 2Б, 3Б; “увисорб” – 1У, 2У, 3У соответственно. Степень активации адсорбентов регулировалась продолжительностью стадии активации.

Параметры пористой структуры АУВМ определяли по изотермам адсорбции стандартного пара – бензола, полученным при 20°C весовым методом [1]. Предварительную регенерацию образцов адсорбентов производили их откачкой в течение 5 ч при остаточном давлении 1×10^{-2} Па и 200°C.

О степени активации исследуемых образцов судили по суммарному объему адсорбирующих пор W_s .

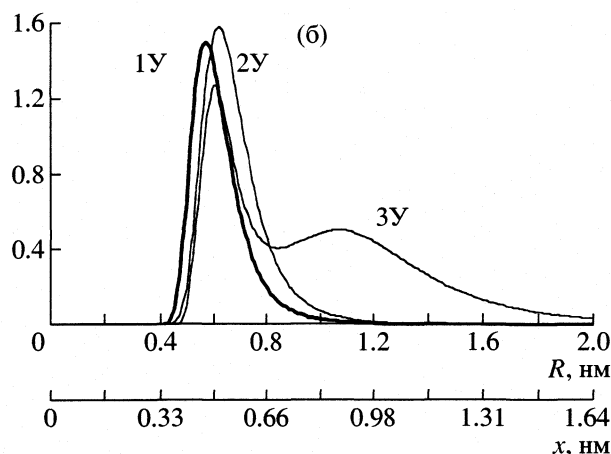
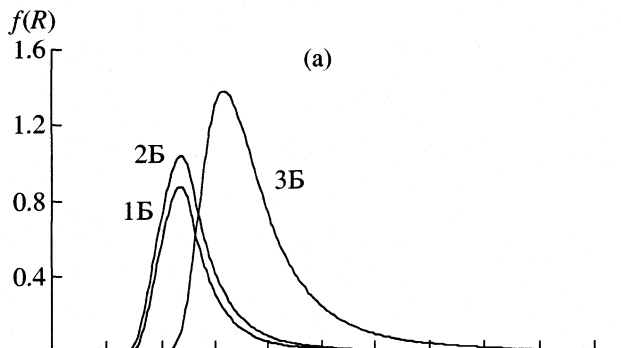
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Распределения объемов микропор по размерам, рассчитанные по (3), (4), приведены на рисунке. Для щелевидной модели микропор в качестве линейного размера, кроме радиуса инерции, использовали полуширину микропоры x [4]:

$$x = R/1.23. \quad (5)$$

Кривые распределения не нормировались, поэтому площади под кривыми соответствуют объемам микропор в образцах.

Значения максимумов кривых распределения R_1, R_2, x_1, x_2 , а также объемы микропор $W_{mi} = \int_0^{R_{\max}} N(R)R^3 dR$ сопоставлены в табл. 1 и 2 с характеристиками микропористой структуры образцов, вычисленными по (1): W_{mi}^* – объемы микропор, R_1^*, R_2^* – радиусы инерции микропор (индексами “1” и “2” обозначены первый и второй



Распределения объема пористого пространства АУВМ “бусофит” (а) и “увисорб” (б) по размерам микропор.

максимумы кривой распределения соответственно). Параметр n при расчетах по (1) подбирали таким образом, чтобы коэффициент линейной корреляции между $\ln(a)$ и A^n был максимальным. В табл. 1 приведены также объемы мезопор адсорбентов $W_{me} = W_s - W_{mi}$.

Объемы микропор образцов, рассчитанные двумя способами, не совпадают (табл. 1). Так как

Таблица 1. Характеристики пористой структуры АУВМ (W , см³/г)

Образец	W_s	W_{mi}^*	W_{mi}	W_{me}	W'	W''
1Б	0.315	0.251	0.222	0.093	70.5	29.5
2Б	0.404	0.313	0.286	0.118	70.8	29.2
3Б	0.610	0.458	0.471	0.139	77.2	22.8
1У	0.354	0.290	0.304	0.050	85.9	14.4
2У	0.408	0.357	0.371	0.037	90.9	9.1
3У	0.656	0.552	0.574	0.082	87.5	12.5

Обозначения: $W' = (W_{mi}/W_s)100\%$, $W'' = (W_{me}/W_s)100\%$.

Таблица 2. Оценка размеров микропор АУВМ (нм)

Образец	R_1^*	R_1	x_1	M_R	D
1Б	0.54	0.47	0.38	0.52	0.18
2Б	0.55	0.47	0.38	0.53	0.14
3Б	0.71	0.63	0.51	0.75	0.07
1У	0.61	0.57	0.46	0.62	0.02
2У	0.65	0.61	0.50	0.67	0.02
3У	0.65	0.60	0.49	0.96	0.17

Примечание. Для образца 3У значения $R_2^* = 1.18$ нм, $R_2 = 1.07$ нм, $x_2 = 0.87$ нм.

метод “касательных” представляет собой лишь приближенное решение уравнения (2), а решение (3) является более строгим и точным, то результаты, полученные с применением итерационного метода, следует, по-видимому, считать более достоверными. То же относится и к оценке размеров микропор (табл. 2). Радиусы инерции, вычисленные по (1), не соответствуют положению максимумов распределения, а являются, по сути, математическими ожиданиями (M_R) реальных функций распределения. Очевидно, что значения R^* и R будут совпадать лишь в случае симметричного мономодального распределения объемов микропор по размерам.

Как видно из табл. 1, микропоры преобладают в пористой структуре АУВМ. Доля мезопор у образцов “бусофит” колеблется в пределах 22–30%, у образцов “увисорб” – в пределах 9–15%, причем четкой взаимосвязи между относительным содержанием мезопор и степенью активации адсорбента не прослеживается.

Развитие микропористой структуры АУВМ в процессе активирования отражено на рисунке. Согласно рисунку (а), АУВМ “бусофит” сохраняют мономодальный характер распределения объемов микропор по размерам во всем интервале активаций. Причем с ростом степени активации дисперсия распределения (D), характеризующая рассеяние размеров микропор образца, уменьшается (табл. 2). При переходе от малых к средним значениям W_s (образцы 1Б и 2Б) полуширина микропор, соответствующая максимуму кривой распределения, не изменяется и составляет 0.38 нм.

Принимая во внимание, что межплоскостное расстояние в турбостратных пакетах переходных форм углерода d_{002} колеблется в интервале 0.33–0.395 нм [10], можно предположить, что на начальном этапе формирование микропор в АУВМ “бусофит” происходит преимущественно за счет выгорания наименее ориентированных (наиболее дефектных) базисных плоскостей кристаллитов. При высоких активациях (образец 3Б)

максимум распределения смещается в сторону больших размеров – соответствующая ширина микропоры ($0.51 \times 2 = 1.02$ нм) может рассматриваться как утроенное межплоскостное расстояние в турбостратном пакете ($0.34 \times 3 = 1.02$ нм), т.е. при достаточно длительном активировании происходит рост микропор, по-видимому, за счет выгорания гексагональных плоскостей, образующих стенки микропоры.

Существенно иной характер зависимости микропористой структуры от степени активации демонстрируют АУВМ “увисорб” (рисунок б). Так, образцы 1У и 2У имеют достаточно узкое мономодальное распределение объемов микропор по размерам (дисперсия распределения значительно меньше, чем для соответствующих образцов 1Б и 2Б), в то время как образец 3У характеризуется широким бимодальным распределением. Преобладающая полуширина микропор наименее активированного образца 1У составляет 0.46 нм, т.е. существенно превышает возможное межплоскостное расстояние в углеродном кристаллите. Это свидетельствует о невысокой степени упорядоченности структуры углеродного волокна. Развитие микропор происходит, вероятно, за счет постепенного выгорания аморфной фазы углерода, так как x_1 несколько увеличивается при переходе к средним W_s . При высоких степенях активации наряду с генерацией собственно микропор параллельно образуется фракция супермикропор. Формирование супермикропор происходит, главным образом, за счет слияния мелких микропор вследствие прогорания их стенок – на это указывает соотношение $x_2/x_1 \approx 1.8$.

Таким образом, несмотря на сходные интегральные характеристики пористости (W_s , W_{mi}^*) соответствующих пар адсорбентов (1Б–1У, 2Б–2У, 3Б–3У), различие дифференциальных функций распределения микропор обуславливает различие в адсорбционных свойствах и, следовательно, возможных областях применения рассмотренных АУВМ. Так, АУВМ “бусофит” с $W_s \leq 0.45$ см³/г, благодаря малому размеру пор, будут особенно эффективны при глубокой очистке воздуха рабочих и жилых помещений от химических загрязнителей. АУВМ “бусофит” высоких степеней активации ($W_s = 0.45$ – 0.65 см³/г) подойдут для рекуперации легколетучих органических растворителей, присутствующих в больших концентрациях в газовых технологических выбросах. Молекулярно-ситовые свойства АУВМ “увисорб” с $W_s \leq 0.45$ см³/г могут быть применены в процессах разделения многокомпонентных жидких систем. Широкая фракция микропор АУВМ “увисорб” с $W_s \geq 0.5$ см³/г обуславливает возможность их использования для очистки воды и технологических растворов в про-

мышленности от большинства органических примесей.

Авторы благодарят Г.С. Ахремкову за помощь при проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. С. 26.
2. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. С. 79.
3. Ефимова Т.А., Меерсон Л.А., Астахов А.А. и др. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1980. № 2. С. 31.
4. Дубинин М.М. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 6. С. 1442.
5. Dubinin M.M., Plavnik G.M. // Carbon. 1968. V. 6. P. 183.
6. Плавник Г.М. // Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1976. С. 199.
7. Плавник Г.М. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 3. С. 643.
8. Плавник Г.М., Дубинин М.М. // Докл. АН СССР. 1992. Т. 322. № 2. С. 328.
9. Плавник Г.М., Трошкин Г.Н., Дубинин М.М. // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. № 2. С. 231.
10. Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько Н.В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Минск: Наука и техника, 1982. С. 24.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 537.533

ЭКЗОЭМИССИЯ И ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДОМ ИТТРИЯ

© 2002 г. И. В. Крылова, А. Н. Харланов, В. В. Лунин

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

E-mail: krylova@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 28.11.2001 г.

Методами экзотермической эмиссии и ИК-спектроскопии исследовано влияние легирующего компонента Y_2O_3 на адсорбционные свойства ZrO_2 . Найдена корреляция между концентрацией льюисовских кислотных центров и эмиссионной способностью легированных образцов в области малых концентраций Y_2O_3 . Обсуждена природа центров экзотермической эмиссии и адсорбции в связи с донорно-акцепторным характером активных центров поверхности системы $Y_2O_3-ZrO_2$, изученным методом ИК-спектроскопии.

Диоксид циркония – важный компонент катализаторов окисления, используемых в трехмаршрутных конверторах утилизации выхлопных газов. В последнее время активно исследуются смешанные катализаторы $Se_2O_3-ZrO_2$ и приготовленные на их основе нанесенные системы с использованием благородных металлов и CuO [1–3]. Являясь термостойким оксидом, теряющим поверхностный кислород только при $t > 700^\circ C$ (в вакууме), диоксид циркония повышает термическую стабильность широко используемых SeO_2 - и CuO/SeO_2 -катализаторов окисления CO и углеводородов, а также способность хранить и выделять кислород [1]. Каталитическую активность в реакции синтеза диметилкарбоната из метанола и CO_2 , структура ZrO_2 -катализаторов и их кислотно-основные свойства с использованием методов ИК-спектроскопии и термодесорбции исследованы в [4]. Установлено, что в реакции синтеза участвуют парные кислотно-основные центры на поверхности ZrO_2 с тетрагональной структурой.

В [5] подробно изучено образование дефектов при термообработке ZrO_2 в различных условиях. При использовании электронного микроскопа с высоким разрешением авторы [5] обнаружили значительную концентрацию малых пор и полостей размером 1–2 нм. При определенных условиях обработки (прогрев в атмосфере кислорода при $600^\circ C$ с последующим быстрым вакуумированием) хемосорбция кислорода приводила к образованию ион-радикалов $O_2^{\cdot-}$, регистрируемых методом ИК-спектроскопии. Одновременно наблюдали образование адсорбированного оксида углерода и оксалатоподобных структур. Сделан вывод о том, что в ZrO_2 происходят окислительно-восстановительные реакции частиц, поглощенных

в полостях структуры оксида. Образование супероксидных частиц $O_2^{\cdot-}$ используется в качестве теста на присутствие в оксидах поверхностных дефектов с высокой электронодонорной способностью (анионных вакансий, легирующих примесей) [4].

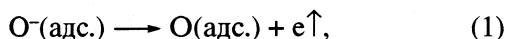
Большой цикл исследований гидроксильного покрова и кислотных свойств поверхности диоксида циркония, модифицированного оксидами Me_2O_3 ($Me = Y, La, Sc$) с использованием метода ИК-спектроскопии проведен авторами [6–9]. Установлено, что концентрация электронно-акцепторных центров (льюисовских кислотных центров – ЛКЦ), формирующихся после дегидроксилирования поверхности, монотонно снижается при увеличении содержания модифицирующих добавок (Y_2O_3 и La_2O_3). Предположено, что снижение поверхностной концентрации ЛКЦ, оцененной по адсорбции CO , обусловлено ростом на поверхности количества катионов Y^{3+} (La^{3+}), не участвующих в формировании сильных ЛКЦ.

Экзотермическая эмиссия (ЭЭ) – низкотемпературная (4–700 K) эмиссия электронов и ионов происходит с металлов, полупроводников и диэлектриков в результате механических, радиационных воздействий, фазовых (структурных) превращений в объеме и на поверхности, а также протекания физико-химических процессов на поверхности (адсорбции, десорбции, гетерогенно-каталитических реакций и др.) [10, 11]. При последующем нагревании происходит термостимулированная эмиссия (ТСЭ) электронов и ионов, характеризующаяся набором пиков эмиссионного тока и отражающая энергетический спектр уровней локализации зарядов. Большинство металлов, полупроводников и оксидов при нагревании проявляют “спонтан-

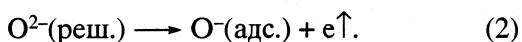
ную” ТСЭ, представляющую эмиссию (термодесорбцию) отрицательных ионов газов и паров, адсорбированных в ходе их предварительной обработки и хранения в агрессивных средах (на воздухе). Токи ЭЭ малы (10^{-17} – 10^{-19} А), так что регистрация ее производится в импульсном режиме вторично-электронным умножителем в вакууме или газопоточным счетчиком Гейгера. ЭЭ происходит из неглубоких (~10 нм) слоев поверхности твердого тела и, следовательно, характеризует электронные свойства поверхности.

Согласно физико-химической концепции, развиваемой в [10, 11], экзоэмиссия электронов и ионов происходит с обогащенных дефектами сорбционных поверхностных соединений. После очистки поверхности твердых тел от сорбционных загрязнений в условиях ультравакуума ЭЭ или не проявляется, или ее интенсивность резко снижается при всех известных способах “возбуждения”.

В [12] исследована экзоэмиссия с порошкообразного диоксида циркония с моноклинной структурой и стабилизированного добавками СаО и Y_2O_3 с кубической структурой в виде керамики. Термостимулированную экзоэмиссию регистрировали газопоточным счетчиком после действия на образцы β -, γ - или рентгеновского излучения (“возбуждения”). При исследовании ZrO_2 с моноклинной структурой обнаружено большое число пиков ТСЭ в интервалах 100–150, 200–220, 300 и $>400^\circ\text{C}$. В случае стабилизированного ZrO_2 наблюдалось меньшее число пиков: наиболее интенсивные максимумы были расположены при 210 и 300°C , малоинтенсивные при 150 и 280°C . Пики ТСЭ при 150°C авторы [12] относят, в соответствии с [10, 11], к валентным превращениям слабосвязанного кислорода, например,



образующегося при действии излучений по схеме



Пик вблизи 220°C в [12] относят (по данным [13]) к эмиссии электронов, локализованных на кислородных вакансиях.

В [14] исследована ТСЭ с плазменно-напыленных образцов ZrO_2 , модифицированных Y_2O_3 (4.5 мол. %) и MgO (8 мол. %), используемых для изготовления керамических покрытий. Пики ТСЭ были зарегистрированы при 200 и 320°C . Найдена корреляция между содержанием на поверхности метастабильной тетрагональной фазы (по данным КР-спектроскопии) и интенсивностью пиков ТСЭ: в образце ZrO_2 – Y_2O_3 , содержащем в основном нестабильную тетрагональную фазу, обнаружена более интенсивная ТСЭ по сравнению с наблюдаемой для образца ZrO_2 – MgO , который содержал в основном моноклинную фазу. Температурное положение пиков ТСЭ, не зависящее от природы мо-

дифицирующей добавки, объясняют присутствием (и десорбцией) адсорбированной воды и ОН-групп на поверхности нестабильной тетрагональной фазы. Ссылаясь на [10, 11] отмечают, однако, [14], что роль и состав адсорбатов, ответственных за температурное положение максимумов ТСЭ, требует дальнейшего детального исследования.

Из рассмотрения приведенных данных следует, что использование методов ЭЭ совместно с ИК-спектроскопией и др. методами анализа позволяет исследовать электронную структуру поверхности ZrO_2 , в том числе донорно-акцепторные, сорбционные свойства и структурные модификации (переходы) на этой поверхности.

Задача настоящей работы – исследование ЭЭ с образцов Y_2O_3 с разным содержанием стабилизирующей добавки Y_2O_3 с применением метода ИК-спектроскопии и сопоставление результатов регистрации ЭЭ с электронно-акцепторными свойствами поверхности с учетом имеющихся данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали образцы ZrO_2 и Y_2O_3 , приготовленные методом осаждения гидроксидов из водных растворов нитратов раствором аммиака. Образцы, содержащие оксид иттрия в качестве модифицирующей добавки (1.5 и 10 мол. %) получали соосаждением гидроксидов циркония и иттрия. Гидроксиды отмывали до удаления нитрат- и аммоний-ионов, сушили на воздухе при комнатной температуре (20°C) и затем при 120°C , после чего подвергали термическому анализу (ДТА и ДТГ) [15]. После прокалки на воздухе при 500°C по данным рентгенофазового анализа [15] ZrO_2 содержал тетрагональную (Т, 48%) и моноклинную (М, 51%) фазы. При введении Y_2O_3 в количестве 1 мол. % состав образца практически не менялся (51% Т и 49% М). Однако после введения 5 и 10 мол. % Y_2O_3 образцы ZrO_2 – Y_2O_3 представляли кубическую наиболее стабильную фазу (100%). После термовакуумной обработки при 600°C методом ИК-спектроскопии проводили исследование гидроксильного покрова и по адсорбции СО определяли концентрацию льюисовских кислотных центров (ЛКЦ), представляющих низкокоординированные ионы Zr^{4+} . ИК-спектры диффузного отражения снимали на ИК-фурье-спектрометре Equinox 55/S (Bruker) по методике, описанной в [6]. Образцы хранили в атмосфере воздуха и использовали для регистрации ТСЭ. Термостимулированную эмиссию регистрировали газопоточным счетчиком промышленной установки “Протока”, модифицированного нами [16] для измерений ЭЭ. В качестве гасящего газа использовали метан. Скорость нагрева образцов составляла ~10 К/мин.

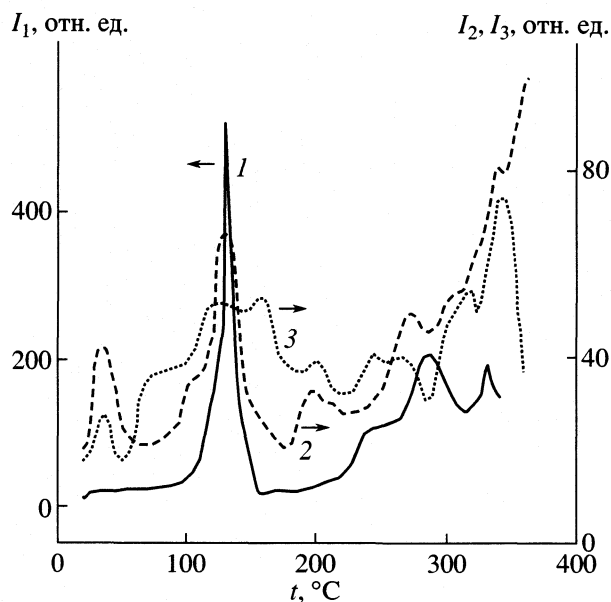


Рис. 1. Термостимулированная эмиссия отрицательных зарядов с исходного образца ZrO_2 при первом (1) и повторном (2) нагреве, при последующем действии β -излучения (3), доза 20 рад.

В ходе измерений проводили два цикла испытаний: нагрев до 350°C – охлаждение до 20°C , после чего образец подвергали действию β -излучения ^{90}Sr . Последующий эксперимент (3-й цикл испытаний) позволял судить о радиационной стойкости ZrO_2 и модифицированных образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Форма кривых ТСЭ исходных оксидов и легированных образцов. На рис. 1–3 представлены результаты регистрации ТСЭ с исследуемых образцов $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$. При первом нагреве ZrO_2 (рис. 1) наблюдаются резкий всплеск эмиссионного тока при $\approx 120^\circ\text{C}$, имеющий характер электрического микропробоя, и максимумы ТСЭ при 280 и 320°C . При повторном нагреве одновременно со снижением интенсивности ТСЭ более чем в 5 раз, наблюдается большое число всплесков (изломов кривой) при $40, 100\text{--}120, 200, 260\text{--}280^\circ\text{C}$ и резкий рост ТСЭ при $t > 300^\circ\text{C}$. В ИК-спектре этого образца после прогрева в вакууме при 300°C наблюдались широкая неразрешенная полоса поглощения ОН-групп в области частот $3600\text{--}2700\text{ см}^{-1}$, включающая также СН-колебания органических загрязнений, и широкая неразрешенная полоса поглощения (п.п.) карбонатных поверхностных соединений с небольшими п.п. в области $\nu = 1625$ и 1440 см^{-1} .

По данным термического анализа, для ZrO_2 как исходного, так и легированного оксидом иттрия, наблюдаются экстремумы ДТГ и ДТА, от-

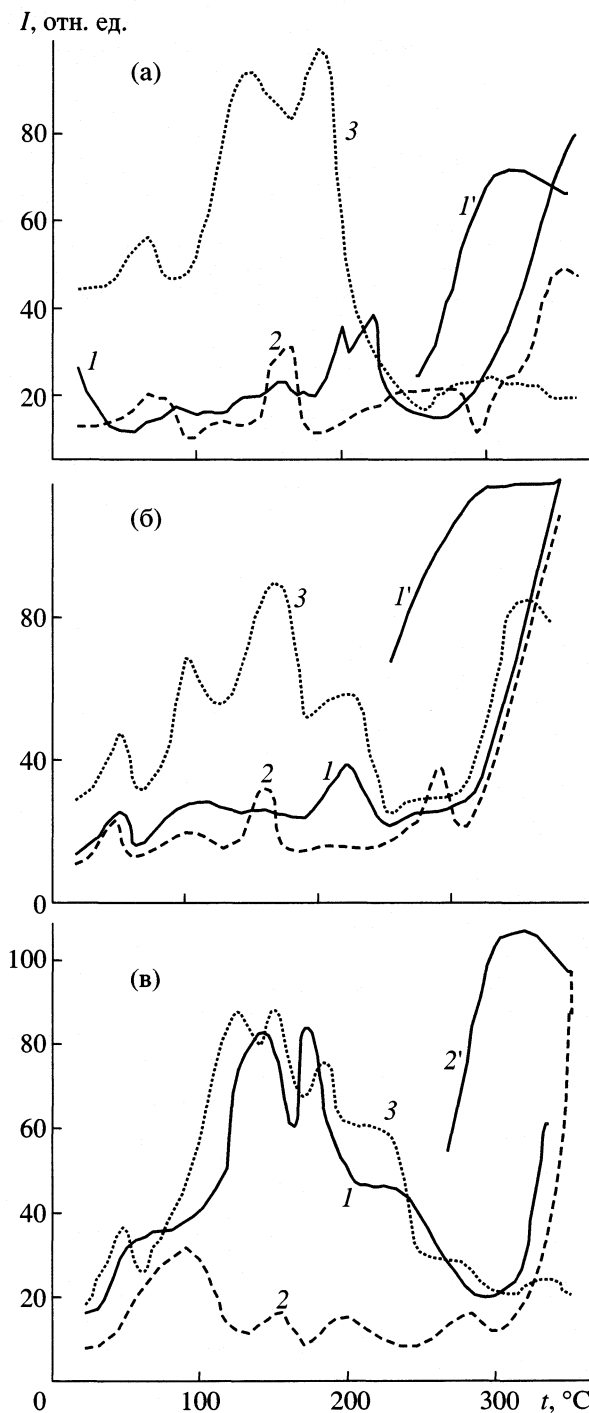


Рис. 2. Термостимулированная эмиссия отрицательных зарядов с поверхности системы $\text{ZrO}_2 - x\text{Y}_2\text{O}_3$ при первом (1) и повторном (2) нагреве, при третьем нагреве после действия β -излучения (3); 1', 2' – экзотермическая эмиссия в ходе охлаждения образца; $x = 1$ (а), 5 (б) и 10 мол. % (в).

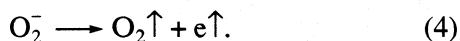
несенные к эндотермическим эффектам, сопровождающим выделение воды при $t_{\text{max}} = 155$ и 235°C . Экзотермические пики ДТА, свидетельствующие о структурных превращениях, наблюда-

лись лишь при $t > 400^\circ\text{C}$. С учетом этих данных мы относим пики ТСЭ при 40 и $100\text{--}120^\circ\text{C}$ (на кривых 1 и 2 рис. 1–3) к электронным процессам на поверхности, сопровождающим десорбцию воды в отрицательно заряженной молекулярной форме. Многочисленными данными [17, 18] установлено, что выделение воды, в том числе при разложении кристаллогидратов, сопровождается эмиссией электронов и отрицательных ионов. Пик ТСЭ при $200\text{--}220^\circ\text{C}$ может быть связан с десорбцией отрицательных форм кислорода (в виде O^- и CO_2^-), образующихся при превращениях поглощенного кислорода и разложении карбонатных групп [19]; максимум ТСЭ при $t > 260^\circ\text{C}$ – с разложением карбонатных соединений и выделением ОН-групп, находящихся на поверхности в разной координации.

Для образцов, легированных 1 и 5 мол. % Y_2O_3 , (рис. 2), наиболее интенсивный пик ТСЭ расположен при 220°C , сохраняются и максимумы небольшой интенсивности при 40 и $100\text{--}110^\circ\text{C}$, обусловленные эмиссией молекулярных заряженных форм воды, и появляется небольшой всплеск эмиссионного тока при 150°C , обусловленный, по нашим данным, распадом (десорбцией) ион-радикалов O_2^- . Характерно, что при повторном нагреве легированных образцов пик при 150°C оказывается наиболее интенсивным (кривые 2, рис. 2). Происходит перераспределение отрицательных зарядов по ловушкам. Согласно многочисленным нашим и др. данным [10, 11], пик ТСЭ при 150°C , проявляющийся для большинства исследованных реальных поверхностей металлов и их оксидов, обусловлен валентными (зарядовыми) превращениями адсорбированного кислорода:



или



В случае исследованных нами образцов $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ повторный нагрев приводит к диффузии заряженных форм кислорода из объема (пор, полостей) [5] (кривые 2 рис. 2). Для образца $\text{ZrO}_2\text{--}10$ мол. % Y_2O_3 максимум ТСЭ при $120\text{--}160^\circ\text{C}$, соответствующий схемам (3), (4), наблюдается уже при первом нагреве (рис. 2).

На рис. 3 представлена ТСЭ с исходного образца Y_2O_3 . При сопоставлении рис. 2б и 2в (кривые 1) видно, что форма кривых ТСЭ для исходного при 10 и 100 мол. % Y_2O_3 совпадает. Можно сделать вывод о том, что на поверхности легированных образцов с большим содержанием иттрия образуются кластеры Y_2O_3 , содержащие слабосвязанный (низкокоординированный) кислород, обуславливающий ТСЭ по схемам (3), (4). Отметим,

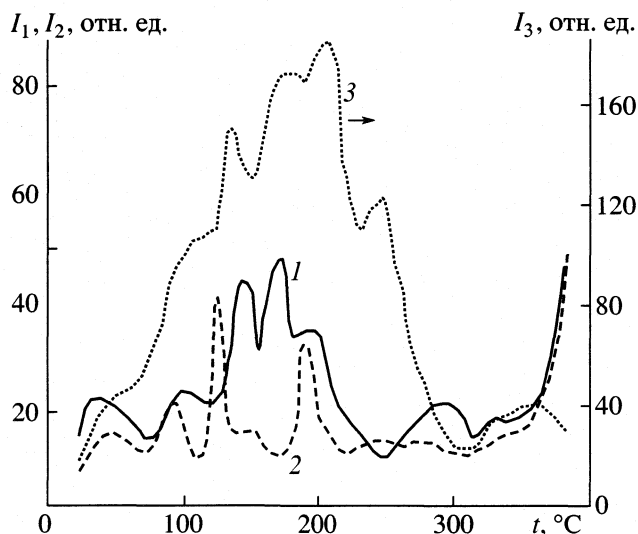


Рис. 3. Термостимулированная эмиссия отрицательных зарядов с Y_2O_3 при первом (1), повторном (2) нагреве и после действия β -излучения (3).

что интенсивность ТСЭ ($t_{\text{max}} = 140\text{--}160^\circ\text{C}$), отнесенная к адсорбированному O_2^- , для легированного иттрием ZrO_2 оказывается выше, чем для исходного Y_2O_3 (см. рис. 2б и 2в). Это обусловлено большей концентрацией дефектов, в том числе кислородных вакансий, в разупорядоченной структуре легированного оксида циркония.

Для всех образцов ZrO_2 , легированных иттрием, в ходе охлаждения наблюдался гистерезис ЭЭ в интервале $350\text{--}250^\circ\text{C}$ (рис. 2). Это свидетельствует о протекании структурных фазовых превращений на поверхности, сопровождающихся эмиссией зарядов. По данным ДТА [15], экзотермические процессы, связанные с явлениями кристаллизации или образованием твердых растворов, имели место лишь при $t > 400^\circ\text{C}$.

ТСЭ и ИК-спектры оксида циркония, насыщенного кислородом. Для подтверждения положения о том, что максимум ТСЭ в окрестности 150°C обусловлен присутствием на поверхности заряженных частиц слабосвязанного кислорода нами был поставлен специальный “модельный” эксперимент. Образец ZrO_2 , прокаленный на воздухе при 500°C для удаления углеродных соединений, был прогрет затем в вакууме (не хуже 10^{-5} Торр) в течение 4 ч и охлажден до температуры жидкого азота. При этой температуре в ампулу с образцом был произведен напуск кислорода ($p = 500$ Торр, 2 мин). После достижения образцом комнатной температуры в атмосфере кислорода записан ИК-спектр диффузного отражения. Полосы поглощения, принадлежащие адсорбированному кислороду, в том числе в виде O_2^- при $\nu = 2232$ и 1124 см^{-1} , описанные в [5], обнаружены не были.

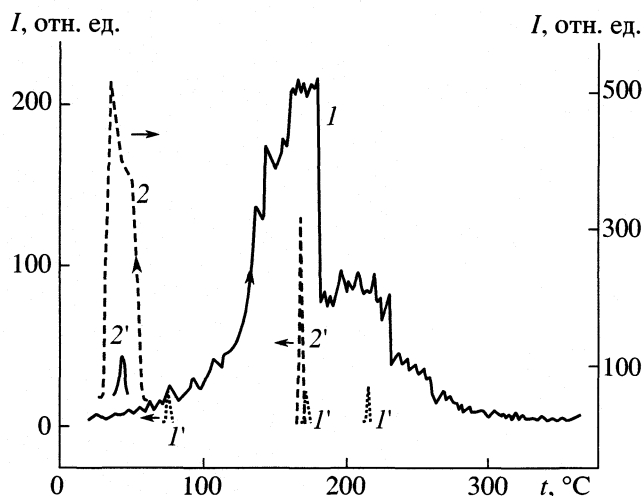


Рис. 4. Термостимулированная эмиссия с диоксида циркония, насыщенного кислородом при первом нагреве (1), последующем охлаждении (2); всплеск эмиссии при повторном нагреве (1') и охлаждении (2').

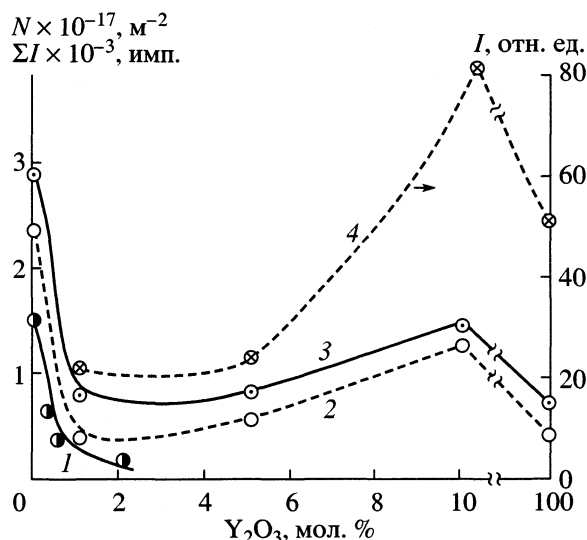


Рис. 5. ИК-спектры диффузного отражения образца ZrO_2 , насыщенного кислородом до (1) и после (2) регистрации ТСЭ; $F(R)$ – функция Кубелки–Мунка (единицы Кубелки–Мунка).

Однако данные ТСЭ отразили присутствие поглощенного ZrO_2 кислорода.

Результаты регистрации ТСЭ с образца ZrO_2 , насыщенного кислородом, приведены на рис. 4, (кривая 1). Наблюдались интенсивный максимум ТСЭ при 150°C и на его фоне второй максимум в виде излома кривой при 180–220°C. При измерениях в вакууме вторично-электронным умножителем и приложении поперечного магнитного поля, отклоняющего электроны, с данного образца, насыщенного кислородом, установлено, что испускаются отрицательные ионы (100%). Кривая 2

рис. 4 представляет ЭЭ в ходе охлаждения ZrO_2 . Экзоэмиссия при охлаждении, пик которой расположен вблизи комнатной температуры, вдвое превышает интенсивность ТСЭ при нагревании. Во втором цикле испытаний (всплески ТСЭ обозначены 1') при охлаждении также проявляется всплеск эмиссионного тока (2'), расположенный, однако, вблизи 150°C – температуры, характерной для распада супероксидных частиц O_2^- с интенсивностью, превышающей ТСЭ при повторном нагреве. Эти явления могут быть объяснены процессами диффузии поглощенного кислорода из пор/полостей ZrO_2 в процессе деформации (сжатия) при понижении температуры.

На рис. 5 приведены ИК-спектры диффузного отражения образца ZrO_2 , насыщенного кислородом, до и после проведения экспериментов по ТСЭ, описанных выше. После измерений ТСЭ (в интервале 20–350°C) в ИК-спектре произошли следующие изменения. На фоне широкой полосы связанных ОН-групп и колебаний СН-связей углеводородных загрязнений ($\nu = 3500\text{--}2700\text{ см}^{-1}$), интенсивность которой несколько повысилась за счет контакта образца с атмосферой и гасящим газом счетчика, проявляются небольшие п.п. при 2900–2800 см^{-1} , уменьшается интенсивность полосы 2338 см^{-1} , предположительно относящейся к CO_2 , и полос при 2204 и 2176 см^{-1} , относящихся к CO .

Одновременно уменьшается интенсивность полос 2065, 2024 и 1987 см^{-1} , также характерных для адсорбированного CO , и проявляются п.п. при 1580 и 1490 см^{-1} , характерные для карбонатных структур. В [5] наряду с п.п. поглощенного кислорода в виде O_2^- наблюдали многочисленные полосы поглощения оклюдированных в порах карбонат- карбоксилат-подобных соединений в области 1544–1310 и 1255 см^{-1} . Несмотря на тщательную подготовку образца (прогрев в O_2 при 600°C в течение 1 ч, и вакуумирование при этой же температуре), чистый ZrO_2 в [5] получить не удалось. Кроме указанных полос карбонатных соединений наблюдали п.п. при 2195 и 2188 см^{-1} , которые присутствовали и в полученных нами ИК-спектрах (рис. 5). Полоса поглощения в области $\nu = 2838\text{ см}^{-1}$, отнесенная нами предположительно к CO_2 , как и полосы в области $\nu = 1987\text{--}2065\text{ см}^{-1}$, отнесенные к адсорбированному CO и уменьшающиеся почти вдвое после регистрации отрицательных зарядов, могут быть обусловлены протеканием окислительно-восстановительных реакций хемосорбированных частиц, захваченных в полостях ZrO_2 [5]. Эмиссия CO_2^- , регистрируемая методом ТСЭ ($t_{\text{max}} \approx 200^\circ\text{C}$), происходит, по-видимому, за счет окисления в порах/полостях

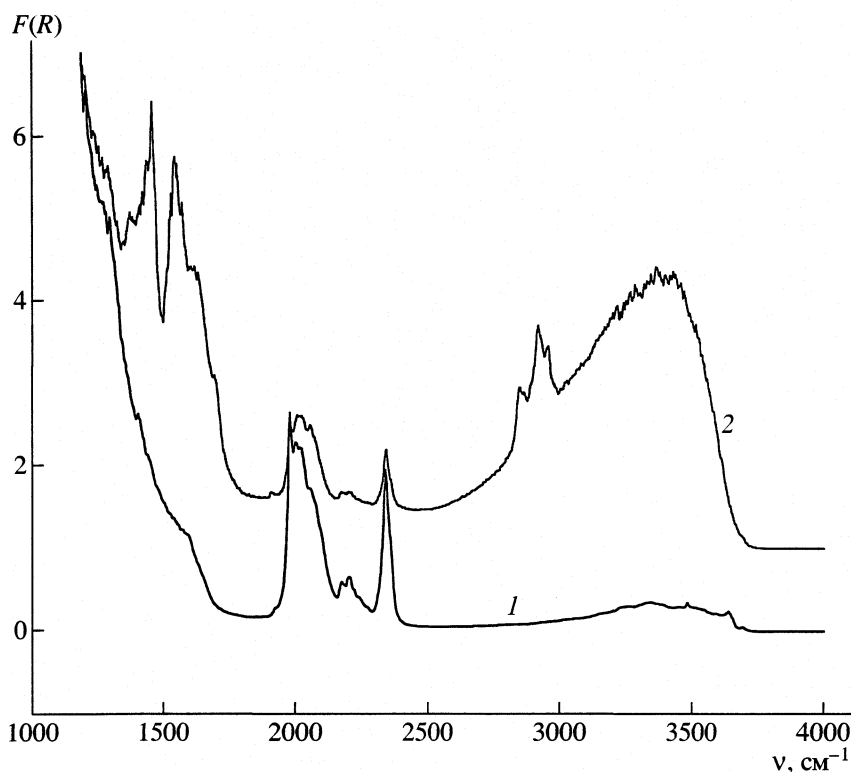


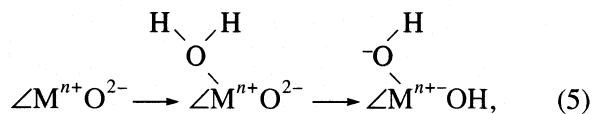
Рис. 6. Изменение концентрации ЛКЦ (1), суммы эмиттированных зарядов при 20–120°C (2), общей суммы эмиттированных зарядов в интервале 20–350°C (3) и интенсивности пика ТСЭ при $t_{\max} = 150^\circ\text{C}$ (4) в зависимости от содержания Y_2O_3 в ZrO_2 .

образца СО и углеводородных загрязнений поглощенным (рис. 4) кислородом в виде активных частиц O_2^- и O^- .

Анализ приведенных данных показывает, что метод ТСЭ ввиду его высокой чувствительности (10^{-9} поверхностных атомов) позволяет обнаружить ион-радикалы адсорбированного кислорода в виде O_2^- ($t_{\max} = 150^\circ\text{C}$, рис. 4). Второй максимум ТСЭ при 180–210°C может быть обусловлен как эмиссией частиц O^- , образующихся в результате распада ион-радикала O_2^- по схеме (3), так и ионов CO_2^- , образующихся при окислении СО активным кислородом в виде O^- .

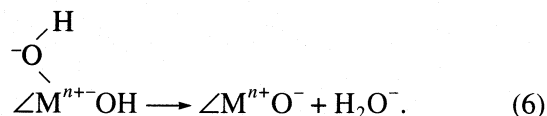
ТСЭ и донорно-акцепторные свойства системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$. Оксиды ZrO_2 и Y_2O_3 обладают ионной связью, имея большой размер катиона (0.7–1.2 Å) и высокий положительный заряд. Вследствие этого они обладают как люисовской кислотностью (средней силы), так и основностью (более слабой) [20]. Соотношение этих свойств зависит от степени поляризации связи (отношения заряд/радиус). Ввиду изложенного исследованные нами оксиды способны адсорбировать молекулы как с электронно-донорными (СО, H_2O), так и с электронно-

акцепторными свойствами (CO_2 , O_2). При сильной поляризации связи (высокой координации иона) способность ионов оксида взаимодействовать с адсорбатом – акцептором электронов понижается. Основные центры могут работать синергически с ЛКЦ, образуя парные кислотно-основные центры, играющие важную роль в адсорбции и катализе. Это имеет место, например, при диссоциативной адсорбции воды [20]



где $\angle$ – решетка оксида.

Десорбция воды может происходить по схеме:



Этот процесс сопровождается десорбцией отрицательных частиц H_2O^- и образованием низкозаряженных слабосвязанных ионов O^- . Отрицательно заряженные частицы H_2O^- регистрируются в виде ТСЭ при $t \leq 120^\circ\text{C}$ (рис. 1–3).

С другой стороны, отмечается [21], что все оксиды содержат структурную воду. Вода может

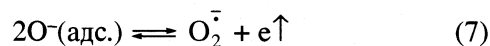
входить в решетку как в виде ОН-групп, так и в виде молекул – гидратов и оксигидратов. По данным ЯМР [22], при термической дегидратации кристаллогидратов протекает твердофазный гидролиз некоторых молекул воды с образованием ионных пар $\text{H}^+ \cdots \text{OH}^-$. В ходе регистрации ТСЭ подача положительного потенциала на детектор будет приводить к эмиссии отрицательных фрагментов ионной пары, что согласуется с термостимулированной эмиссией отрицательных ионов при разложении кристаллогидратов, обнаруженной в [17, 18]. Так, при разложении $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ были обнаружены пики ТСЭ при 90, 117 и 280°C, которые соответствовали ступенчатой дегидратации гидрата, содержащего 5, 3 и 1 молекулу H_2O соответственно.

Молекулы воды – электронно-донорные образования. Приведенное рассмотрение позволяет заключить, что пики (изломы) на кривых ТСЭ при 40 и 100–120°C, обнаруженные как для ZrO_2 , так и для легированных образцов $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, обусловлены адсорбцией молекулярной воды на электронно-акцепторных центрах (ЛКЦ) с последующей эмиссией в виде отрицательных ионов. Интенсивность пика ТСЭ при $t_{\text{max}} = 120^\circ\text{C}$ для ZrO_2 (рис. 1) резко падает при введении в диоксид циркония легирующего компонента (рис. 2).

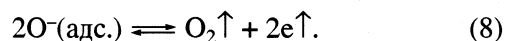
На рис. 6 приведены зависимости от содержания легирующей добавки концентрации ЛКЦ для образца $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ и общей суммы эмиттированных зарядов ΣI в интервале 20–120°C, характеризующей десорбцию молекулярной воды в ионной форме, адсорбированной на ЛКЦ, а также общей суммы эмиттированных зарядов в интервале 20–350°C и интенсивности пика ТСЭ при $t_{\text{max}} = 150^\circ\text{C}$, характеризующего эмиссию электронов и ионов кислорода, адсорбированного на электронно-донорных центрах (схемы (3), (4)). Видно, что при введении 1 мол. % Y_2O_3 эмиссионная способность образцов резко падает с уменьшением концентрации ЛКЦ. С увеличением содержания Y_2O_3 в ZrO_2 растет общее число эмиттированных зарядов и особенно количество зарядов, эмиттирован-

ных в температурной области десорбции кислорода O_2^- (кривая 4).

При рассмотрении центров ТСЭ, как и центров адсорбции воды, в виде донорно-акцепторной пары (схемы (5), (6) оказывается, что десорбция частиц H_2O^- сопровождается образованием слабосвязанных с поверхностью (подвижных) форм $\text{O}^-(\text{адс.})$, находящихся в низкой координации. Эти O^- -ионы могут рекомбинировать по схеме [23]:

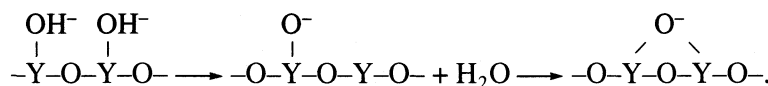


или



Таким образом, при десорбции воды H_2O^- с ZrO_2 одновременно, но с меньшей вероятностью, может десорбироваться анион-радикал O_2^- , пик ТСЭ которого перекрывается с интенсивным пиком эмиссии воды при $t \leq 120^\circ\text{C}$. При повторном нагреве легированных образцов (кривые 2 рис. 2) проявляются четкие пики ТСЭ при $t_{\text{max}} = 150^\circ\text{C}$, обусловленные диффузией поглощенного кислорода из пор/полостей образцов с последующей эмиссией O_2^- по схемам (3), (4) или (7) (ср. рис. 4 для ТСЭ с образца ZrO_2 , насыщенного кислородом).

В [8] показано, что с увеличением концентрации Y_2O_3 (>0.55 мол. %) происходит накопление основных центров: в спектре поглощения адсорбированного СО появляются полосы, соответствующие одновременно донорно-акцепторной и дативной связям. Интенсивность этих полос (2110–2114 и 2120 cm^{-1}) растет симбатно концентрации промотора. Предполагается образование фрагментов Y--O--Zr , [7], содержащих низкокоординированный слабосвязанный O^- . В случае исходного образца Y_2O_3 ($t_{\text{max}} = 130\text{--}160^\circ\text{C}$, рис. 3) согласно [7], образуются ионные пары, состоящие из координационно-ненасыщенных ионов металла (Y^{3+}) и кислорода O^- :



Следовательно, при введении Y_2O_3 в ZrO_2 увеличивается число низкокоординированных ионов O^- , слабосвязанных с поверхностью, способных рекомбинировать по схемам (7), (8) с последующей эмиссией ионов кислорода ($t = 150^\circ\text{C}$).

Из рис. 2, 3 следует, что форма кривых ТСЭ (1) для образцов $\text{ZrO}_2 - 10 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3$ и Y_2O_3 совпадает и согласуется с формой кривой ТСЭ, полу-

ченной для образца ZrO_2 , насыщенного кислородом (рис. 4): происходит эмиссия зарядов, связанная с десорбцией или распадом ион-радикалов O_2^- по схемам (3), (4).

В [24] с использованием метода эллипсометрии показана повышенная адсорбционная способность монокристалла $\text{ZrO}_2 - 10 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3$ в отношении CO_2 . На температурной кривой ад-

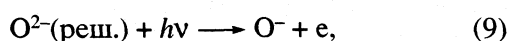
сорбции проявляются максимумы при 230 и 360°C; продукты адсорбции – карбонаты. На основании квантово-химических расчетов сделан вывод о том, что адсорбция CO₂ обусловлена избыточным электронным зарядом ($q = 0.16 e$) на вакансии кислорода, которая становится донорным центром.

Из рис. 6 (кривая 4) следует, что при 10 мол. % Y₂O₃ в ZrO₂ происходит резкое увеличение ТСЭ электронно-акцепторных частиц кислорода при 150°C и, возможно, CO₂ при 180–210°C. Для исходного образца Y₂O₃ эмиссия ионов кислорода (кривая 4 рис. 6) и общее количество эмиттированных зарядов (кривая 3) снижаются. Это обусловлено высокой степенью разупорядоченности структуры смешанных оксидов с образованием кислородных вакансий, захвативших один или два электрона от иона Y³⁺ и образующих донорные центры [25].

Влияние β-излучения на параметры ТСЭ системы ZrO₂–Y₂O₃. Радиационная стойкость образцов. ЭЭ характеризует степень нарушения поверхностного слоя (образование дефектов физической и химической природы), в том числе вызванного радиацией. Прямая связь между эмиссионной способностью оксидов Al₂O₃, BeO, сульфатов и др. и дозой радиации явилась основой для разработки чувствительных экзоэмиссионных дозиметров α-, β-, γ- и УФ-излучений. Проведенные нами эксперименты по действию β-излучения на модифицированный оксидом иттрия ZrO₂ позволяют оценить радиационную устойчивость исследованных образцов стабилизированного ZrO₂.

На рис. 1–3 (кривые 3) представлены результаты регистрации ТСЭ, вызванной действием β-излучения ⁹⁰Sr⁹⁰Y на воздухе (доза 20 рад) на оксиды, исходные и модифицированные иттрием, после двух циклов испытаний (нагрев до 350° – охлаждение). Термостимулированная экзоэмиссия всех облученных образцов обнаруживает наиболее интенсивный двоякий максимум при 130–160°C, отнесенный нами к валентным (зарядовым) превращениям ион-радикала O₂[•].

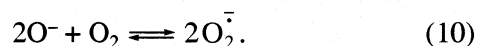
По данным [26], оксиды ZrO₂, Y₂O₃, CeO₂, Sc₂O₃ и др. обладают фотосорбционной (а, следовательно, и радиационной) активностью в отношении O₂, H₂ и CH₄. Установлено, что под действием жесткого (γ-, β-), как и УФ-излучения на оксидах Al₂O₃, MgO, ZnO, TiO₂ происходит адсорбция кислорода в виде O₂[•] [27, 28]. Для кислорода, фотосорбированного на BeO, в спектре термодесорбции наблюдали максимумы при 130°C (близкий к ТСЭ) и >400°C [29]. В [30] изучали фотосорбцию кислорода на SiO₂, Al₂O₃, MgO, ZnO. В случае ZnO суммарная реакция фотосорбции представлена в виде:



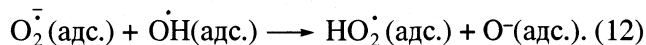
Радиационная неустойчивость системы ZrO₂–Y₂O₃ по данным термостимулированной ЭЭ

Y ₂ O ₃ , %	I ₁	I ₂	I ₂ /I ₁
0	510	675	1.3
1	300	1420	4.7
5	320	1120	3.5
10	285	1120	4
100	320	2100	6.6

Обозначения: I₁ – ток ЭЭ после двух прогревов, I₂ – после облучения.



Автор [27] при изучении фотосорбции кислорода на TiO₂ предложил следующий механизм фотосорбции:



Приведенные данные подтверждают наше предположение о радиационной адсорбции кислорода в виде O₂[•] (и, возможно, O[•]) на исследованных нами системах.

В таблице приведено общее число эмиттированных зарядов в интервале проявления наиболее интенсивного пика ТСЭ при 20–200°C до и после действия β-излучения. Их отношение характеризует радиационную неустойчивость образцов стабилизированного ZrO₂.

Наибольшую радиационную стойкость в отношении β-излучения проявляет, по данным ТСЭ, образец ZrO₂, наименьшую – Y₂O₃. Таким образом, ТСЭ оказывается в данном случае эффективным способом оценки радиационной устойчивости стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, обусловленной взаимодействием O₂[•] с образующимися радиационными дефектами. Совместное рассмотрение результатов ТСЭ и ИК-спектров указывает на участие парных донорно-акцепторных центров в образовании поверхностных адсорбционных соединений (H₂O, OH, CO₂, карбонатов), обуславливающих явление ТСЭ. Десорбция как донорных (H₂O), так и акцепторных (O₂, CO₂) центров возможна в отрицательно заряженной форме.

Таким образом, применение метода экзоэмиссии к оксидным катализаторам на основе ZrO₂ позволяет получить новые данные о физико-химических свойствах поверхности. Высокая чувствительность метода ЭЭ позволяет зарегистрировать частицы O₂[•], поглощенные в ZrO₂, не детек-

тируемые в данных условиях эксперимента методом ИК-спектроскопии. Первоначально высокая радиационная устойчивость ZrO_2 падает при модифицировании оксидом иттрия, чистый оксид иттрия характеризуется достаточно невысокой радиационной устойчивостью поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuleva S.P., Lunina E.V., Kostyuk B.G. et al. // Chem. of Mater. 2001. V. 13(5). P. 1491.
2. Fornasiero P., Kaspar J., Sergio V., Graziani M. // J. Catal. 1999. V. 182. P. 56.
3. Martenez-Arias A., Fernandez-Garsia M., Calver O. et al. // Ibid. 2000. V. 192. P. 107.
4. Tomishige K., Ikeda Y., Sakaihoru T., Fujimoto K. // Ibid. 2000. V. 192. P. 355.
5. Daturi M., Binet C., Bernal S. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. P. 1143.
6. Харланов А.Н., Лунина Е.В., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 692.
7. Лунин В.В., Харланов А.Н. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. С. 692.
8. Харланов А.Н., Лунина Е.В., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 1949.
9. Харланов А.Н., Лунина Е.В., Лунин В.В. // Там же. 1997. Т. 71. С. 1642.
10. Крылова И.В. // Успехи химии. 1976. Т. 55. С. 2138.
11. Крылова И.В. Химическая электроника. М.: Изд-во МГУ, 1993. 160 с.
12. Jacconi P., Laparaz D., Keller P., Petel M. // Radiat. Prot. Dosim. 1983. V. 4. P. 219.
13. Kortov V.S., Shifrin V.P. // Phys. Stat. Sol. (a). 1974. V. 25. P. 377.
14. Iwamoto N., Makino Y., Endo S. // Jap. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. P. 162.
15. Харланов А.Н., Туракулова А.О., Лунина Е.В., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 985.
16. Крылова И.В., Свитов В.И., Окс Н.А. // Заводск. лаб. 1982. № 7. С. 55.
17. Hanle W., Scharmann A., Seibert J. // Z. Phys. 1963. B. 171. S. 497.
18. Jordan P., Scharmann A., Seibert J. // Phys. Stat. Sol. 1969. V. 33. P. 97.
19. Свитов В.И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1980.
20. Busca G. // Phys. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 723.
21. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. С. 255.
22. Чуваев В.Ф. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975.
23. Винтер Э. // Исследование поверхности катализаторов. М.: Изд-во иностр. лит. 1960. С. 238.
24. Сальников В.В., Хайменов А.П. // Поверхность. 1997. № 1. С. 99.
25. Хауффе Н. Реакции в твердых телах и на поверхности. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 415 с.
26. Басов Л.Л., Солоницын Ю.П., Теренин А.Н. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 164. С. 122.
27. Stone F.S. // Anal. Real. Soc. Espan. Fis. Quim. 1965. V. 51. B. P. 109.
28. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980.
29. Кузнецов В.Н., Лисаченко А.А. // Успехи фотоники. 1980. Т. 7. С. 48.
30. Басов Л.Л., Котельников В.А., Лисаченко А.А. и др. // Там же. 1969. Т. 1. С. 78.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.183.12:546.815

**ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ АГЕНТОВ
НА ИОННЫЙ ОБМЕН Ag(I)/Pb(II)
В ТОНКИХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ PbS**

© 2002 г. Н. Н. Умарова, Н. И. Мовчан, Р. А. Юсупов, В. Ф. Сопин

Казанский государственный технологический университет

E-mail: umar@kstu.ru.

Поступила в редакцию 29.08.2001 г.

Методами рентгеновской флуоресценции и атомной абсорбции изучена кинетика сорбции Ag(I) тонкими пленками PbS из растворов, содержащих комплексообразующие агенты, такие как тиосульфат-ионы, тиомочевина, тиосемикарбазид, аммиак и триэтаноламин. Переложена модель, описывающая влияние комплексообразующих агентов на кинетику сорбции Ag(I), согласно которой скорость ионообменного процесса лимитируется поверхностными параллельно протекающими мономолекулярными гетерогенными реакциями с участием всех координационных соединений Ag(I).

Изучению влияния комплексообразующих агентов на сорбцию Ag(I) сульфидными сорбентами посвящено немало работ. Автором [1] исследовано влияние целого ряда комплексообразующих агентов: ЭДТА, цитрат-иона и тиосульфат-иона на кинетику сорбции ионов серебра(I) из разбавленных (10^{-5} – 10^{-7} моль/л) растворов дисперсным PbS. Показано, что присутствие таких комплексообразующих агентов как ЭДТА или цитрат-иона замедляет процесс сорбции, но практически полное извлечение серебра из раствора все же возможно при достаточно большой продолжительности процесса сорбции. Однако в присутствии тиосульфат-иона в высоких концентрациях сорбция Ag(I) сорбентом PbS не может быть полной [1]. Аналогичное подавление сорбции Ag(I) в присутствии тиосульфата натрия наблюдалось и на гранулированном сульфиде цинка [2]. В работе [3] отмечено, что среди параметров, контролирующих процессы сорбции в присутствии органических лигандов, могут быть не только константы устойчивости координационных соединений ионов металлов в растворе, но и прочность адсорбированных поверхностно комплексов, если таковые образуются на поверхности сорбента. В данной работе мы попытались на основании экспериментальных данных по кинетике ионного обмена Ag(I)/Pb(II) на тонких поликристаллических пленках PbS при наличии ряда комплексообразующих агентов в растворе и созданной математической модели процесса выявить возможный механизм их влияния.

Используемый в работе сорбент представлял собой тонкую поликристаллическую пленку PbS, полученную методом химического осаждения из растворов тиамидов, нанесенную на плоскую инертную подложку (тонкопленочный три-

ацетат целлюлозы или полиэтилентерефталат) толщиной от 10 до 20 мкм. Количественный анализ на содержание Ag и Pb в твердой фазе проводили двумя методами: рентгенофлуоресцентным на приборе VRA-20L и атомно-абсорбционным на приборе AAS-1N. Влияние комплексообразующих агентов на кинетику ионного обмена Pb(II)/Ag(I) исследовали на модельных водных растворах, содержащих AgNO₃ (10^{-2} – 10^{-4} моль/л) и комплексообразующие агенты (тиосульфат-ион, тиомочевину, тиосемикарбазид, аммиак, триэтаноламин) в концентрациях 10^{-3} –1.0 моль/л. Как отмечалось в [4], скоростьопределяющей стадией рассматриваемого процесса ионного обмена при указанных выше концентрациях AgNO₃, но в отсутствие комплексообразующих агентов (лигандов) следует считать не массоперенос ионов Ag(I) к поверхности пленки PbS из растворов и не хемосорбцию на поверхности, а топохимическую реакцию обмена ионов Pb(II) на ионы Ag(I) в пленке PbS. Эту реакцию можно рассматривать как процесс внутренней диффузии ионов Ag(I) в кристаллической структуре сульфида свинца.

Присутствие серосодержащих лигандов в растворе значительно подавляет ионный обмен. Кинетические кривые ионного обмена Pb(II)/Ag(I) в присутствии тиосульфат-ионов, представлены на рис. 1. Аналогичный вид имеют кинетические кривые в присутствии тиомочевины, тиосемикарбазида. На рис. 2 представлены кинетические кривые ионного обмена при одинаковой концентрации Ag(I) (10^{-3} моль/л) и одинаковых значениях концентраций изучаемых комплексообразующих агентов (0.1 моль/л). По степени ингибирования процесса ионного обмена лиганды располагаются в следующий ряд: триэтаноламин = NH₃ < S₂O₃²⁻ =

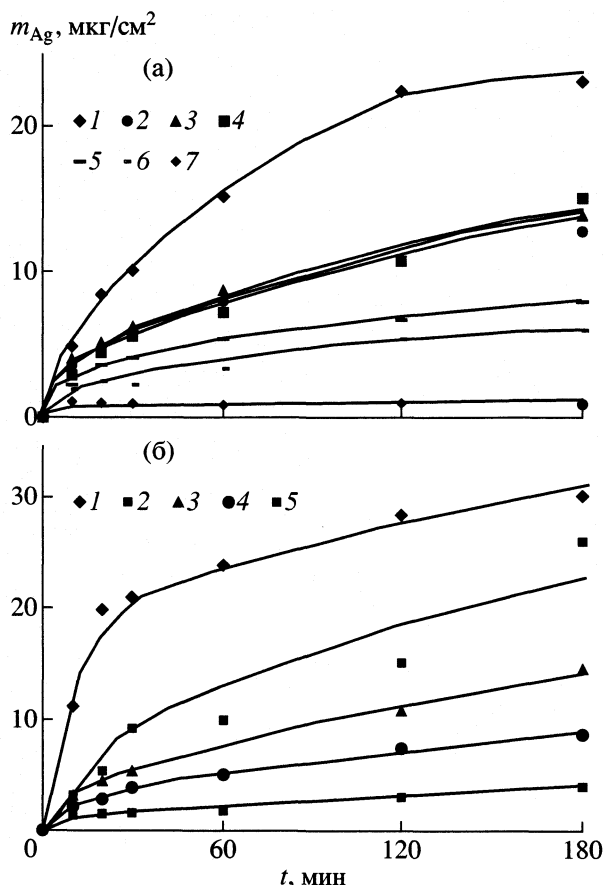


Рис. 1. Кинетические кривые ионного обмена Ag(I)/Pb(II) при $c_{Ag} = 10^{-3}$ (а) и 10^{-2} М (б) в присутствии тиосульфата натрия (а: 1 – 0, 2 – 0.01, 3 – 0.02, 4 – 0.05, 5 – 0.10, 6 – 0.15, 7 – 0.50, б: 1 – 0, 2 – 0.1, 3 – 0.5, 4 – 1.0, 5 – 1.5 моль/л).

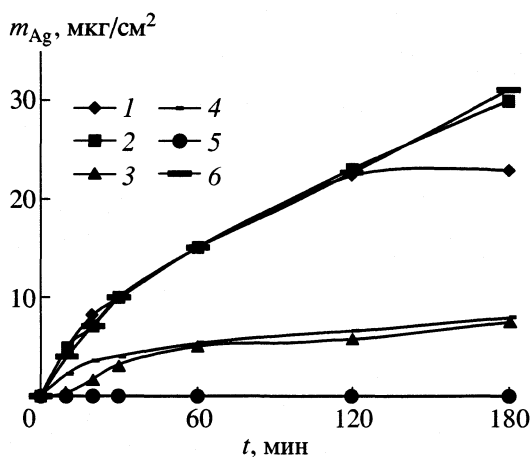


Рис. 2. Кинетические кривые ионного обмена Pb(II)/Ag(I) в отсутствие (1) и в присутствии различных комплексообразующих агентов (L: 2 – триэтаноламин, 3 – тиосемикарбазид, 4 – тиосульфат-ион, 5 – тиомочевина, 6 – NH_3) с концентрацией $c_L = 0.1$ моль/л и $c_{Ag} = 0.001$ моль/л.

= тиосемикарбазид < тиомочевина. Представление данных по сорбции Ag(I) при фиксированных временах реакций в зависимости от c_{Ag} в растворе наглядно показывает влияние лиганда (L) на процесс сорбции. Из рис. 3 видно, что при концентрации ионов серебра(I) в интервале от 10^{-5} до 10^{-3} моль/л сорбция Ag(I) особенно заметно подавляется при концентрациях тиосульфат-иона $c_L = 0.03$ – 0.60 моль/л.

Детальный анализ рис. 1 показывает, что кинетические кривые ионного обмена совпадают при одинаковых соотношениях начальных концентраций $c_{Ag}/C[S_2O_3^{2-}]$. Очевидно, решающим фактором оказывается не концентрация свободного иона серебра в растворе, а соотношение равновесных концентраций Ag(I) и лиганда. Принимая во внимание этот экспериментально выявленный факт, можно условно разбить каждую кривую рис. 3 на следующие три области.

Область I, где даже через 48 ч ионный обмен практически не наблюдается. В этом случае, когда соотношение начальных молярных концентраций в растворе $Ag(I)/L < 0.001$, можно считать, что поверхность сорбента (PbS) практически не содержит ионов Ag(I) (т.е. $c_s \sim 0$).

Область II, соответствующая линейному участку кривой, где концентрация ионов Ag(I) в PbS прямо пропорциональна их концентрации в жидкой фазе ($0.001 < Ag(I)/L < 0.01$). При этом поверхность сорбента не насыщена ионами Ag(I), и для количественной оценки c_s необходимо учитывать вклады как сорбции, так и десорбции в результате комплексообразования.

Область III, где присутствие лиганда практически не оказывает влияния на процесс сорбции ионов Ag(I) поверхностью сорбента ($Ag(I)/L > 0.01$). При этом поверхность насыщена сорбатом, концентрация c_s близка к своему максимально возможному значению.

Наибольший интерес из этих областей представляет область II, где проявляют себя как собственно сорбция, так и процесс десорбции ионов в результате комплексообразования. Для того, чтобы исключить замедление скорости ионного обмена при увеличении концентраций тиолигандов, связанное с переходом процесса из кинетической области в диффузионную или даже “смешанную” внешне- и внутридиффузионную области, было экспериментально определено значение энергии активации процесса, которое составило $E_a = 74 \pm 2$ кДж/моль. Эти значения практически полностью совпадают с полученными для процесса, протекающего в отсутствие лигандов [5], и соответствуют кинетической области реакции, протекающей в твердой фазе.

В работе [4] было показано, что кинетика процесса сорбции Ag(I) в отсутствие комплексообразования

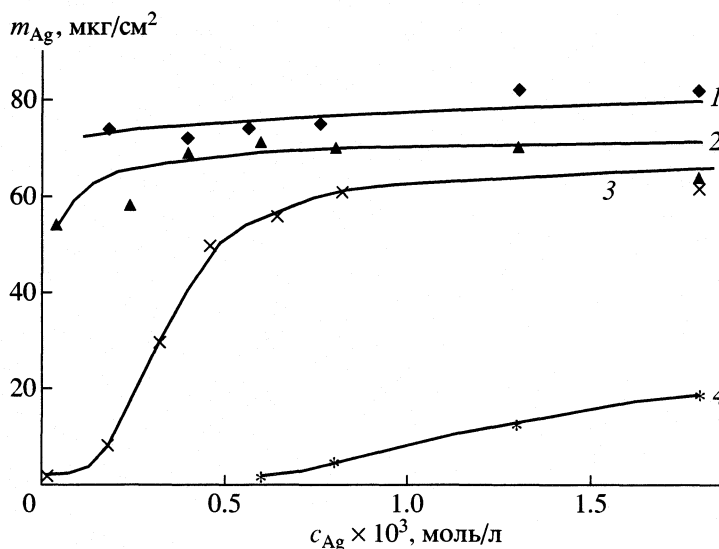


Рис. 3. Зависимость массы сорбированного серебра в пленке PbS от остаточной общей концентрации Ag(I) в растворе при разных значениях исходной концентрации тиосульфата натрия: 1 – 0.005, 2 – 0.030, 3 – 0.100, 4 – 0.600 моль/л (при фиксированном времени сорбции 48 ч.), 298 К.

зующих агентов описывается параболической зависимостью:

$$m(t) = 2c_s(Dt/\pi)^{1/2}, \quad (1)$$

где $m(t)$ – масса продиффундировавшего в пленку иона Ag(I) на единицу площади поверхности, г/см²; c_s – поверхностная концентрация ионов Ag(I), г/см³; D – коэффициент диффузии, см²/с; t – время процесса, с. В силу того, что коэффициент внутренней диффузии D в уравнении (1) по физическому смыслу есть величина постоянная, скорость процесса может определяться только поверхностной концентрацией сорбируемого компонента Ag(I) в твердом теле c_s , которая в присутствии лигандов в растворе становится переменной величиной, зависящей от концентрации ионов Ag(I) в растворе $c_s = f(c_{Ag})$.

С учетом изложенного может быть предложена модель ионного обмена, осложненного обратной реакцией на поверхности сорбента. Постулат предлагаемой модели: внешняя (в растворе) и внутренняя (в твердом теле) диффузия ионов Ag(I) – быстрая стадия, а сорбция на поверхности PbS – лимитирующая стадия процесса ионного обмена. Иными словами, скорость гетерогенного процесса контролируется реакциями на поверхности раздела фаз “жидкость–твердое тело”. В условиях ненасыщенности поверхности сорбента ионами Ag(I) их концентрация на поверхности PbS определяется по формуле $c_s^* = c_s\theta$, где θ – доля поверхности сорбента, занятой ионами Ag(I), а $(1 - \theta)$ – доля поверхности, занятой ионами Pb(II). Скорость взаимодействия (сорбции) Ag(I) с PbS по законам формальной кинетики

пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, т.е. концентрации Ag(I) в растворе (c_{Ag}) и концентрации Pb(II) на поверхности сорбента ($c_s(1 - \theta)$):

$$\vec{\omega} = \vec{k}c_{Ag}c_s(1 - \theta).$$

Скорость обратной реакции, т.е. десорбции ионов серебра с поверхности PbS вследствие перехода их в раствор за счет комплексообразования с лигандом (L) пропорциональна концентрации c_L в растворе и концентрации ионов серебра на поверхности PbS:

$$\overleftarrow{\omega} = \overleftarrow{k}c_Lc_s\theta.$$

Вводя обозначения $\vec{k}/\overleftarrow{k} = K$, получаем для доли занятых мест:

$$\theta = (1 + c_L/\overleftarrow{k}c_{Ag})^{-1}. \quad (2)$$

Отсюда

$$m(t) = 2\pi^{-1/2}c_s(Dt)^{1/2}\theta = 2\pi^{-1/2}c_s(Dt)^{1/2}/(1 + c_L/\overleftarrow{k}c_{Ag}). \quad (3)$$

Таким образом, получили уравнение, описывающее кинетику ионного обмена в присутствии комплексообразующих агентов. При $c_L = 0$ оно автоматически переходит в уравнение (1) для кинетики ионного обмена в отсутствие лигандов ($c_s^* = c_s$). Предлагаемое уравнение не учитывает возможности комплексообразования с ионом, вытесняемым из твердой фазы.

Теоретические и экспериментальные значения θ в зависимости от исходных концентраций Ag(I) и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (моль/л)

$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$	Расчет	Опыт
$c_{\text{Ag}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$		
0	1.00	1.00
0.01	0.68	0.55
0.02	0.50	0.60
0.05	0.44	0.65
0.10	0.37	0.34
0.15	0.26	0.26
0.50	0.06	0.04
$c_{\text{Ag}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$		
0	1.00	1.00
0.10	0.88	0.87
0.50	0.40	0.48
1.00	0.20	0.29
1.50	0.12	0.13

Из экспериментальных данных о кинетике ионного обмена были вычислены значения доли активной поверхности θ , равные отношению массы Ag(I) , сорбированного за фиксированное время (48 ч) при наличии комплексообразующих агентов в растворе к той же величине в отсутствие лигандов (полное насыщение поверхности пленки ионами серебра). Уравнение (3) было положено в основу математической модели, описывающей кинетику процесса ионного обмена. Методом наибольшего статистического правдоподобия [6, 7] с привлечением оригинальной компьютерной программы было оценено значение константы K . При обработке экспериментальных кривых получили широкий разброс значений K , т.е. выбранная модель неадекватно описывала эксперимент. Исходя из того, что в растворе содержится несколько форм комплексных соединений Ag(I) , каждая из которых может вносить свой вклад в процесс сорбции в зависимости от соотношения $c_{\text{Ag}}/c_{\text{L}}$, была предложена математическая модель, согласно которой, скорость процесса ионного обмена представляет собой сумму скоростей параллельно протекающих мономолекулярных гетерогенных реакций с участием каждой формы ком-

плексов Ag(I) . Поэтому формула (2) приобрела следующий вид:

$$\theta = (1 + c_{\text{L}}/K_1[\text{Ag}^+] + K_2[\text{AgL}] + K_3[\text{AgL}_2] + \dots)^{-1}, \quad (4)$$

где K_1, K_2, K_3 и т.д. – безразмерные константы, учитывающие вклад каждой формы координационного соединения в процессе ионного обмена; $[\text{Ag}^+], [\text{AgL}], [\text{AgL}_2]$ и др. – исходные равновесные концентрации соответствующих комплексов (для упрощения записи заряд комплексов опущен). Оценены значения логарифмов соответствующих констант $\lg K_1 = 11.9, \lg K_2 = 3.3; \lg K_3 = 1.9$ и $\lg K_4 = 1.1$. В качестве иллюстрации в таблице приведены рассчитанные значения доли активной поверхности для кинетических кривых ионного обмена в тиосульфатных растворах. Видно приемлемое согласие в большинстве случаев теоретических и экспериментально найденных значений θ .

Таким образом, кинетика ионного обмена $\text{Ag(I)}/\text{Pb(II)}$ в присутствии комплексообразующих агентов контролируется поверхностными реакциями с участием всех форм координационных соединений Ag(I) с соответствующими лигандами. Поскольку в предлагаемое уравнение (4) входят значения равновесных концентраций комплексных соединений Ag(I) , то ингибирование ионного обмена определяется константами устойчивости соответствующих комплексных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Musić S. // Isotopenpraxis. 1985. V. 21. № 4. P. 143.
2. Калинин Н.Ф. // Химия и технология неорганических сорбентов. Межвуз. сб. науч. тр. Перм. политех. ин-та, 1980. С. 112.
3. Davis J.A., Leckie J.O. // Environ. Sci. Technol. 1978. V. 12. P. 1309.
4. Умарова Н.Н., Мовчан Н.И., Юсупов Р.А. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1707.
5. Умарова Н.Н., Мовчан Н.И., Юсупов Р.А. и др. // Электрохимические, оптические и кинетические методы в химии. Сб. науч. тр., посвященный юбилею проф. В.Ф. Тороповой / Под ред. проф. А.В. Захарова и проф. Г.К. Будникова. Казань: КГУ, 2000. С. 290.
6. Львовский Е.Н. Статистические методы построения эмпирических формул. М.: Высш. школа, 1988. С. 104–130.
7. Васильев Ф.П. Численные методы решения экстремальных задач. М.: Наука, 1980. 518 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 539.192

**ВЛИЯНИЕ МНОГОПОЗИЦИОННОГО ЗАПОЛНЕНИЯ
НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ
В СИСТЕМЕ ВОДОРОД–ГИДРИДЫ $ZrV_{2-x}Ni_x$**

© 2002 г. С. А. Самойлов, Э. П. Магомедбеков,
Е. Н. Корябкина, А. Б. Сазонов, А. В. Бочкарев

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

E-mail: eldar@rctu.ru

Поступила в редакцию 30.11.2001 г.

В диапазоне температур 273–323 К исследовано фазовое и изотопное равновесие в системах $ZrV_{2-x}Ni_x-H_2(D_2)$, где $x = 0.1-0.4$. Для протия и дейтерия получены изотермы сорбции, определены термодинамические характеристики гидридообразования и коэффициент разделения изотопов водорода. Установлено, что введение небольших добавок никеля приводит к увеличению давления гидридообразования и коэффициента разделения изотопов водорода при одновременном незначительном уменьшении емкости интерметаллического соединения (ИМС) по водороду. Анализ полученных результатов проведен с использованием разработанной авторами ранее теории разделения изотопов водорода при сорбции в металлах и ИМС с заполнением позиций различного типа (многопозиционным заполнением). Получено согласие результатов теоретического расчета величины изотопного эффекта с экспериментальными данными.

Для разделения изотопов водорода на сегодняшний день наиболее эффективны ректификация и химический изотопный обмен. При этом круг методов, пригодных для работы с тритием, ограничен низкотемпературной ректификацией водорода и сорбционными технологиями. В последнем случае перспективно использование способных поглощать водород интерметаллических соединений (ИМС) ввиду их высокой радиационной стойкости. Интерес к гидридам ИМС вызван как высокими коэффициентами разделения, так и значительной емкостью по водороду ряда ИМС типа AB_2 – фаз Лавеса [1].

Настоящая работа посвящена экспериментальному и теоретическому изучению влияния заполнения атомами водорода различных междоузлий в гидридах ИМС $ZrV_{2-x}Ni_x$ ($x = 0-0.4$), образованных по типу замещения, на термодинамический изотопный эффект, т.е. на величину коэффициента разделения изотопов водорода в системе гидрид ИМС–газообразный водород. Выбор ИМС на основе ZrV_2 в качестве объекта исследования обусловлен не только высокой емкостью ZrV_2 по водороду, но и значительным термодинамическим изотопным эффектом. Однако чистый ZrV_2 проявляет по отношению к водороду геттерные свойства, что технически усложняет реализацию нижнего узла обращения потоков разделительной колонны.

В [1, 2] было показано, что на свойства гидридов ИМС сильно влияют добавки других металлов, растворенных в исходной матрице по типу

замещения. Так, например, в работе [3] было рассмотрено влияние замещения кобальта никелем на фазовое равновесие в системе $LaCo_5$ –водород. Авторами было показано, что увеличение содержания никеля приводит к уменьшению стабильности гидрида и к увеличению давления гидридообразования. Можно предположить, что подобное влияние никель будет оказывать и на ZrV_2 . В этой связи представляет интерес изучить влияние добавок никеля на свойства данного соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали фазовое и изотопное равновесие в системе водород–гидрид $ZrV_{2-x}Ni_x$, где $x = 0.1, 0.2, 0.3$ и 0.4 , в диапазоне температур 273–323 К. Методика эксперимента подробно описана нами ранее [4]. В области низких концентраций водорода, где атомное отношение в твердой фазе $H/Me < 1$, все четыре образца проявляют геттерные свойства. Применяемая нами аппаратура не позволяет определить ход изотерм сорбции водорода в данной области. Согласно [5], в данной области находится плато (давление гидридообразования лежит в диапазоне $10^{-3}-1$ Па), связанное с заполнением тетраэдрических междоузлий типа A_2B_2 (Zr_2V_2) в структуре ИМС.

Результаты измерения изотерм сорбции в области $H/Me > 1$ представлены на рис. 1. Видно, что изотермы имеют характерный горизонтальный

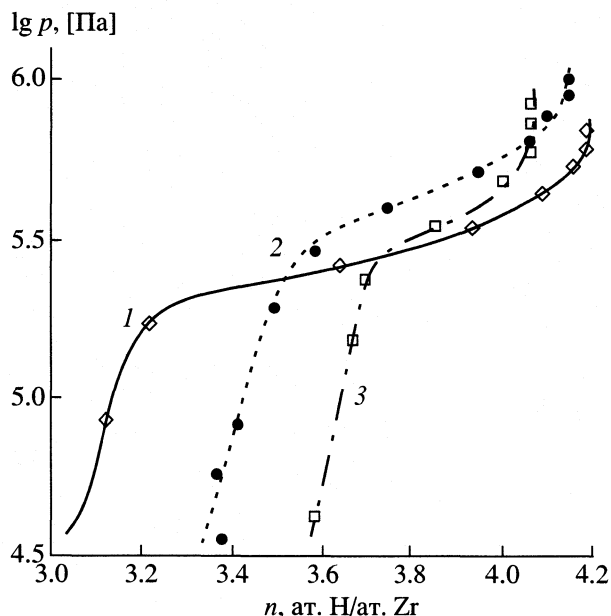


Рис. 1. Изотермы сорбции водорода (283 К) при различном содержании никеля в твердой фазе гидридов $\text{ZrV}_{2-x}\text{Ni}_x$; $x = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 и 0.4 (3).

участок – плато, соответствующее (по фазовой диаграмме системы $\text{ZrV}_2\text{-D}$ [6]) α'' - δ -переходу. Данное плато обусловлено отчасти заполнением тетраэдрических междоузлий типа AB_3 (ZrV_3). В исходном ИМС (ZrV_2) заполнение двух энергетически неэквивалентных типов междоузлий A_2B_2 и AB_3 подтверждается экспериментами по дифракции [6] и неупругому рассеянию [7] нейтронов. Из рис. 1 видно также, что при изменении x от 0.1 до 0.2 происходят увеличение давления образования δ -фазы и незначительное уменьшение емкости по водороду. При дальнейшем увеличении содержания никеля (до $x = 0.3$) наблюдается некоторое уменьшение давления гидридообразования, связанное, скорее всего, с образованием новой структуры ИМС, отличной от исходной кубической C15 (предположительно, гексагональной C14). С одной стороны, это находится в согласии с результатами исследования структуры и свойств ZrV_2 с добавками железа и кобальта [2], с

Таблица 1. Термодинамические характеристики гидрирования $\alpha''\text{-ZrV}_{2-x}\text{Ni}_x\text{H(D)}$

x	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль H_2		$-\Delta S^\circ$, Дж/(К моль H_2)	
	H	D	H	D
0.1	34	40	127	141
0.2	30	37	119	134
0.3	32	39	123	140
0.4	30	34	118	123

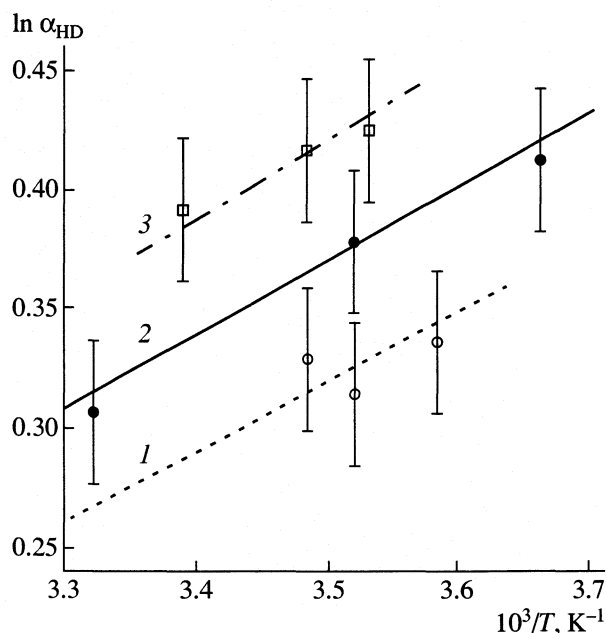
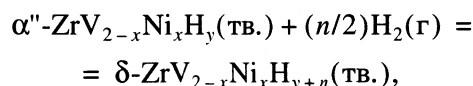


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента разделения в δ -фазе; $x = 0.1$ (1), 0.2 (2) и 0.3 (3).

другой – подтверждается данными проведенного нами рентгенофазового анализа. Кроме того, из рис. 1 видно, что при увеличении содержания никеля в изучаемых образцах ИМС увеличивается содержание водорода в α'' -фазе.

На основании данных по фазовому равновесию нами были получены зависимости давления гидридо- (дейтеридо-) образования от температуры для δ -фаз. В исследованном диапазоне температур зависимость давления от $1/T$ представляет собой прямую, что позволяет рассчитать значения энтальпии и энтропии гидридообразования для реакции



воспользовавшись уравнением Вант-Гоффа:

$$\ln p_{\text{H}_2(\text{D}_2)} = \Delta H_{\text{H(D)}}/RT - \Delta S_{\text{H(D)}}/R.$$

Полученные данные представлены в табл. 1.

В области существования δ -фазы была изучена температурная зависимость коэффициента разделения α_{HD} методом однократного уравнивания в статических условиях. Данные соответствующих экспериментов представлены на рис. 2. В исследованном диапазоне температур указанные зависимости представляют собой прямые, описываемые уравнением

$$\ln \alpha = a + b/T.$$

Таблица 2. Классификация парных межатомных взаимодействий в гидридах

Взаимодействие	Вызываемые эффекты	
	Me–H	H–H
Дальнодействующее	тепловой эффект гидридообразования	фазовый переход “решеточный газ–решеточная жидкость”, тепловой эффект гидридообразования
Короткодействующее	равновесный изотопный эффект	блокирование соседних междоузлий (ограничение емкости)

Коэффициенты уравнения приведены ниже:

x	0.1	0.2	0.3	0.4
$-a$	0.76	0.72	0.66	0.77
b	308	310	310	320

ТЕОРИЯ

Парные межатомные взаимодействия в твердой фазе, проявляющиеся при образовании гидридов металлов и ИМС, можно классифицировать так, как представлено в табл. 2. Такая классификация основана на том, что при описании какого-либо эффекта рассматривают, как правило, только один соответствующий тип взаимодействия. Однако, как будет видно ниже, для полного и адекватного описания изотопного эффекта в системе типа водород– $\text{ZrV}_{2-x}\text{Ni}_x\text{H}(\text{D})_y$ необходимо учесть как взаимодействия Me–H, так и взаимодействия H–H.

Потенциал взаимодействия атома водорода с атомом металла, использовавшийся далее в расчетах и схематически изображенный на рис. 3, можно записать в следующем виде:

$$U(r) = U_1(r) + U_2, \quad (1)$$

где r – межъядерное расстояние металл–водород и

$$U_1(r) = A \exp[-(r/\rho)^2]. \quad (2)$$

Составляющая потенциала (2) описывает короткодействующую силу отталкивания атома водорода и электронов ионного остова атома металла. Постоянная ρ зависит от положения металла в периодической системе и играет роль эффективного радиуса ионного остова. Существенным является тот факт, что для каждого конкретного металла значения ρ остаются практически неизменными при переходе от одного ИМС к другому [8]. Это обеспечивает их переносимость в рядах ИМС.

Второе слагаемое в выражении (1) представляет дальнодействующее взаимодействие атома водорода с электронами проводимости, имеющее характер эффективного притяжения Me–H. Именно это взаимодействие обуславливает само образова-

ние гидрида ИМС. Его величина определяется энергетической структурой зоны проводимости и, в частности, плотностью электронных состояний вблизи уровня Ферми.

Короткодействующее взаимодействие H–H будем учитывать на уровне вызываемого им эффекта блокирования соседних междоузлий, т.е. ограничим с самого начала максимально возможную концентрацию водорода в металлической матрице. Так, если в структуре матрицы имеется N_m эквивалентных междоузлий, причем в результате заполнения одного из них блокированными оказываются b_m ближайших соседей, то максимальное число атомов водорода в подрешетке междоузлий данного типа для неупорядоченного твердого раствора равно $N_m/(b_m + 1)$. Фактор блокирования для междоузлий m -го типа будет равен

$$f_m = 1/(b_m + 1). \quad (3)$$

В случае заполнения междоузлий нескольких различных типов каждое число b_m должно учитывать как внутри-, так и междоузельное блокирование.

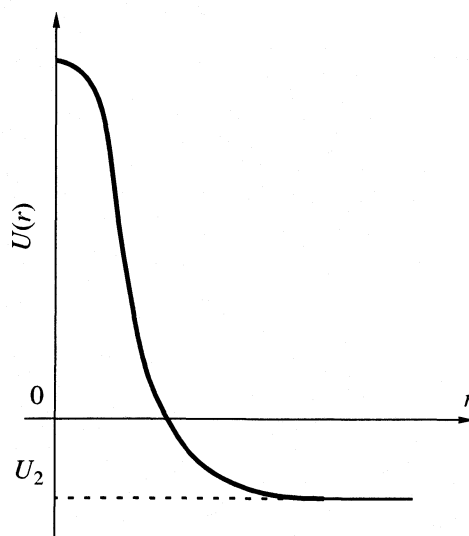


Рис. 3. Схематический вид потенциала взаимодействия Me–H.

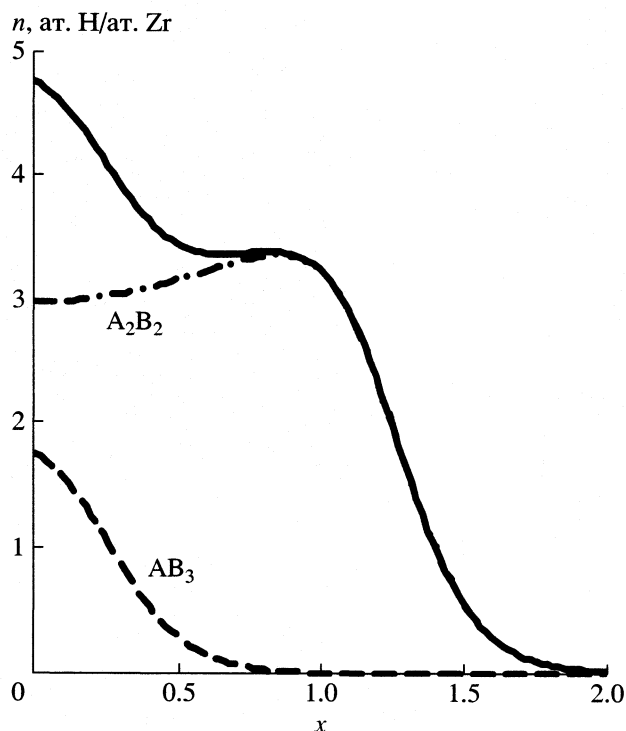


Рис. 4. Зависимость емкости по водороду ИМС $\text{ZrV}_{2-x}\text{Ni}_x$ от степени замещения ванадия никелем x . Показано содержание водорода в подрешетках междоузлий A_2B_2 и AB_3 .

С учетом изложенного энергию атома водорода в междоузлии m (без учета колебательной составляющей) можно записать в виде

$$E_m = \sum_i U(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_m), \quad (4)$$

где суммирование ведется по всем атомам металла в кристаллической решетке, $\mathbf{R}_i$ и $\mathbf{R}_m$ – равновесные положения атомов металла и водорода соответственно.

Для неупорядоченного твердого раствора условие равновесия между газообразным и растворенным водородом дает следующую связь заселенности (вероятности заполнения) междоузлия n_m и энергии междоузельного водорода E_m (эта энергия учитывает все взаимодействия, перечисленные в табл. 2):

$$\frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}(p, T) = \mu_{\text{H}} = E_m + RT \ln \frac{n_m}{1 - n_m}, \quad (5)$$

где $\mu_{\text{H}_2}(p, T)$ – химический потенциал газообразного водорода, расчет которого может быть проведен с использованием спектральных данных¹.

¹ Величина постоянной μ_0 в химическом потенциале при этом включается в определяемый из экспериментальных данных член U_2 в уравнении (1).

Зависимость n_m от E_m представляет собой распределение Ферми:

$$n_m = \left[1 + \exp\left(\frac{E_m - \mu_{\text{H}}}{RT}\right) \right]^{-1}. \quad (6)$$

Частоты оптических колебаний атомов водорода (дейтерия, трития) определяются путем решения вариационным способом уравнения Шредингера для атома в потенциальной яме соответствующего междоузлия. Решение данной задачи в приближении сферического осциллятора было подробно изложено нами в [8]. Связь между частотами колебаний ω_m для пары изотопов водорода (например, H и D) в междоузлиях m -го типа и соответствующим коэффициентом разделения в случае малой концентрации тяжелого изотопа дается следующей формулой [1]:

$$\alpha_{\text{mHD}} = \left[\frac{\text{sh}(\hbar\omega_{\text{mH}}/kT)}{\text{sh}(\hbar\omega_{\text{mD}}/kT)} \right]^3 \frac{Z_{\text{HD}}}{Z_{\text{H}_2}}, \quad (7)$$

где отношение сумм по состояниям изотопных модификаций молекулярного водорода $Z_{\text{HD}}/Z_{\text{H}_2}$ является табулированной функцией температуры [9].

Для гармонического осциллятора $\omega_{\text{mD}} = \omega_{\text{mH}}/\sqrt{2}$. Наконец, ранее нами было показано, что для случая заполнения водородом различных междоузлий кристаллической решетки при малой концентрации тяжелого изотопа справедливо правило аддитивности [4]:

$$\alpha_{\text{HD}} = \sum_m N_m f_m n_m \alpha_{\text{mHD}} / \sum_m N_m f_m n_m. \quad (8)$$

Совокупность уравнений (1)–(8) представляет собой законченную модель для расчета коэффициентов разделения изотопов водорода в системах водород–гидрид металла (ИМС) для случая заполнения водородом произвольного числа энергетически неэквивалентных междоузлий. Отметим, что за рамками модели остаются случаи определения α в тех системах и в том диапазоне температур и давлений, где имеют место структурные фазовые переходы.

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ВОДОРОД – $\text{ZrV}_{2-x}\text{Ni}_x\text{H}(\text{D})_y$

В исследованной группе замещенных ИМС при достаточно высоких давлениях водорода ($\sim 10^6$ Па) происходит заполнение тетраэдрических междоузлий A_2B_2 (12 междоузлий на формульную единицу ZrV_2) и AB_3 (4 междоузлия на формульную единицу). Вводя понятие степени замещения $s = x/2$ и полагая отсутствие как дальнего, так и ближнего порядка в расположении атомов никеля, находим, что вероятность встретить междоузлие того или иного типа в подрешетке

A_2B_2 или AB_3 дается биномиальным распределением (см. табл. 3). Тогда

$$N_m = MP_m(s), \quad (9)$$

где $M = 12$ и 4 для подрешеток A_2B_2 и AB_3 соответственно.

Заполнение одного междоузлия A_2B_2 в решетке незамещенного ZrV_2 приводит к блокированию трех соседних междоузлий в той же подрешетке и одного междоузлия в подрешетке AB_3 . При заполнении же междоузлия в подрешетке AB_3 эффект блокирования не проявляется. Поэтому, согласно формуле (3), $f_m = 1/4$ и $1/2$ для A_2B_2 и AB_3 соответственно, в силу чего максимальная емкость данного ИМС по водороду при образовании неупорядоченных твердых растворов не превышает 5 атомов H на формульную единицу [6].

Несколько иначе обстоит дело при введении никеля. Согласно полученным нами экспериментальным данным, при давлении водорода $\sim 10^3 - 10^4$ Па, когда происходит заполнение только междоузлий A_2B_2 , емкость ИМС по водороду растет с увеличением содержания никеля, превышая максимально допустимое значение $Mf = 3$. Объяснением этого факта может служить лишь ослабление блокирования. Как показывают расчеты, проведенные с использованием потенциала (2), при введении никеля (атома с меньшим эффективным радиусом ионного остова ρ) в исходную матрицу ZrV_2 и увеличении числа замещенных междоузлий действительно должен иметь место такой эффект, вызванный смещением равновесной позиции атома водорода в сторону, противоположную связи Zr–Zr. В результате такого смещения два соседних междоузлия AB_3 становятся доступными для водорода. В предельном случае полного замещения фактор блокирования для подрешетки A_2B_2 будет равен $1/2$. Тогда, не проводя детальный анализ взаимного расположения междоузлий в замещенных структурах, можно положить линейной зависимость фактора блокирования от числа междоузлий Zr_2Ni_2 , т.е. $f = (1 + s^2)/4$. Для подрешетки AB_3 эта величина остается постоянной и равной $1/2$.

Энергия атома водорода в междоузлиях A_2B_2 и AB_3 определялась согласно следующим соотношениям:

$$E_{A_2B_2} = E_{A_2B_2}^0 + s\Delta E,$$

$$E_{AB_3} = E_{AB_3}^0 + s\Delta E,$$

где $E_{A_2B_2}^0 = -66$ кДж/моль H_2 , $E_{AB_3}^0 = -32$ кДж/моль H_2 и $\Delta E = 70$ кДж/моль H_2 (соответствующие вклады потенциала U_2). Данные энергетические параметры подбирались с учетом величин заселенности междоузлий в гидриде ZrV_2 (δ -фаза, [6])

Таблица 3. Вероятность занятия междоузлий различного типа в зависимости от степени замещения

A_2B_2		AB_3	
Тип междоузлия	$P_m(s)$	Тип междоузлия	$P_m(s)$
Zr_2V_2	$(1-s)^2$	ZrV_3	$(1-s)^3$
Zr_2VNi	$2s(1-s)$	ZrV_2Ni	$3s(1-s)^2$
Zr_2Ni_2	s^2	$ZrNi_2V$	$3s^2(1-s)$
		$ZrNi_3$	s^3

Таблица 4. Экспериментальные (I) и рассчитанные (II) значения коэффициента разделения α_{HD} для гидридов $ZrV_{2-x}Ni_x$

x	273 K		284 K		301 K	
	I	II	I	II	I	II
0	1.52	1.50	1.45	1.43	1.37	1.35
0.1	1.43	1.55	1.39	1.48	1.33	1.39
0.2	1.52	1.52	1.47	1.46	1.37	1.37
0.3	1.54	1.50	1.50	1.43	1.39	1.35
0.4	1.50	1.44	1.44	1.38	1.34	1.31

и с учетом хода изотерм сорбции. Полученные таким образом величины E^0 хорошо согласуются с экспериментальными данными по дифференциальным теплотам сорбции [1]. Результаты расчета заселенности подрешеток междоузлий A_2B_2 и AB_3 и общее содержание водорода при $T = 273$ K и давлении 1.5×10^6 Па в зависимости от степени замещения ванадия никелем представлены на рис. 4 (в области высоких степеней замещения эта зависимость носит гипотетический характер, так как подобные фазы не зарегистрированы на фазовой диаграмме [10]).

При расчете частот колебаний в потенциале (2) учитывалась зависимость постоянной решетки гидридов от содержания водорода. Соответствующая зависимость для гидрида ZrV_2 , как и для большинства других гидридов, линейна, причем ее угловой коэффициент практически совпадает с угловым коэффициентом подобной зависимости для решетки родственного гидрида HfV_2 . В связи с этим можно полагать, что для гидридов замещенных ИМС $ZrV_{2-x}Ni_x$ зависимость постоянной решетки от концентрации поглощенного водорода будет неизменной, по крайней мере, при невысоких степенях замещения. Что касается изменения постоянной решетки самого ИМС в зависимости от x , то, как следует из данных рентгенофазового анализа, эта величина составляет $0.01 \text{ \AA}$ при изменении x от 0.1 до 0.3, т.е. пренебрежимо мала по сравнению с эффектом, вызванным расширением решетки при поглощении водорода.

Расчет частот колебаний атома Н в междоузлиях всех возможных типов в исследованных гидридах замещенных ИМС в сочетании с данными табл. 3 позволяет использовать формулы (7), (8) для расчета величин α_{HD} (см. табл. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Средняя относительная ошибка экспериментального определения α_{HD} методом однократного уравнивания не превышала 5%. Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений коэффициентов разделения показывает достаточно хорошее согласие между теорией и экспериментом. Рассчитанные нами частоты оптических колебаний атома водорода в различных междоузлиях исследованных ИМС лежат в достаточно узком диапазоне (135–160 мЭВ). Ранее нами была показана возможность использования для быстрой оценки коэффициентов разделения изотопов водорода значения некоторой средней (эффективной) частоты, лежащей внутри данного диапазона и наилучшим образом описывающей температурную зависимость α_{HD} [11], и была предложена методика расчета этой частоты.

Мы рассчитали такие частоты для гидридов $\text{ZrV}_{2-x}\text{Ni}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ и 0.4) по экспериментальным данным и по результатам расчета. Теоретическая кривая $\alpha_{\text{HD}} = \alpha_{\text{HD}}(x)$ целиком укладывается в интервал экспериментальных ошибок. В области малых степеней замещения значения α_{HD} при увеличении x растут и проходят через небольшой нерезко выраженный максимум. При дальнейшем увеличении степени замещения эффективная частота и коэффициент разделения снижаются.

Таким образом, нами установлено, что введение небольших добавок никеля (до определенного предела) приводит к увеличению давления гидридообразования. При увеличении содержания никеля наблюдается незначительное уменьшение емкости ИМС по водороду. С ростом концентрации никеля увеличивается коэффициент разделе-

ния смеси протий–дейтерий в δ -фазе. Полученные экспериментально значения коэффициентов разделения достаточно точно описываются предложенной нами моделью.

В заключение отметим, что предложенная модель вполне адекватно описывает эффект многопозиционного заполнения и может быть использована при расчетах коэффициентов разделения изотопов в системах с гидридами других ИМС.

Данная работа была поддержана Министерством образования Российской Федерации в рамках программы грантов в области фундаментального естествознания 2001 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Andreev B.M., Magomedbekov E.P., Sicking G.H. Interaction of Hydrogen Isotopes with Transition Metals and Intermetallic Compounds. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1996. 163 p.
2. Shaltiel D. // J. Less-Common Met. 1980. V. 73. P. 329.
3. van Mal H.H., Buschow K.H.J., Kuijpers F.A. // Ibid. 1973. V. 32. P. 289.
4. Сазонов А.Б., Магомедбеков Э.П., Самойлов С.А., Бочкарев А.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1853.
5. Pebler A., Gulbransen E.A. // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1967. V. 239. P. 1593–1600.
6. Иродова А.В. Структура и фазовые превращения нестабильных металлических гидридов и гидридов интерметаллических соединений: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: ИАЭ им. И.В. Курчатова, 1992.
7. Паришин П.П., Землянов М.Г., Иродова А.В. и др. // ФТТ. 1984. Т. 26. С. 672.
8. Сазонов А.Б., Магомедбеков Э.П., Бочкарев А.В. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 680.
9. Bron J., Chang Chen Fee, Wolfsberg M. // Z. Naturforsch. 1973. B. 28a. № 2. S. 129.
10. Moffat W.G. The Handbook of Binary Phase Diagrams. N.Y.: General publishing company, 1978.
11. Бочкарев А.В., Магомедбеков Э.П., Сазонов А.Б., Самойлов С.А. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2180.

**¹H ЯМР-АНАЛИЗ САМОАССОЦИИИ
РИБОФЛАВИН-МОНОНУКЛЕОТИДА
И ЕГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
С НИКОТИНАМИДОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

© 2002 г. А. Н. Веселков*, А. О. Лантушенко*,
А. С. Чубаров*, Д. А. Веселков**, Д. Б. Дэвис**

*Севастопольский государственный технический университет, Украина

**Беркбек колледж Лондонского университета, Департамент химии, Великобритания

veselkov@sevgtu.sebastopol.ua

Поступила в редакцию 21.11.2001 г.

Методом одномерной и двумерной ¹H ЯМР-спектроскопии (500 МГц) исследована самоассоциация 7,8-диметил-10-(1-D-рибитил)-изоаллоксазин-5'-фосфата натрия (рибофлавин-монопнуклеотида, РМН) – производного витамина В₂ и его гетероассоциация с гидротропным агентом – никотинамидом (НА) в водном растворе с целью выявления молекулярного механизма солубилизации в системе РМН–НА. Определены равновесные константы реакций, индуцированные протонные химические сдвиги, термодинамические параметры (ΔH , ΔS) само- и гетероассоциации молекул, исходя из концентрационных и температурных зависимостей химических сдвигов протонов взаимодействующих ароматических молекул. Анализ полученных результатов свидетельствует об образовании гетерокомплексов между рибофлавинмонопнуклеотидом и никотинамидом за счет стэкинг-взаимодействий между ароматическими хромофорами. Рассчитано относительное содержание само- и гетерокомплексов при различных значениях отношения концентраций (r_p) НА и РМН в водном растворе. Показано, что при $r_p > 30$ вклад гетерокомплексов между НА и РМН является определяющим, что играет важную роль в молекулярном механизме гидротропного действия никотинамида на рибофлавин.

Низкая растворимость некоторых биологически активных веществ (антибиотиков, витаминов и др.) при физиологических значениях pH, температуры и ионной силы водного раствора снижает эффективность их медико-биологического использования [1]. Довольно распространенные в настоящее время методы увеличения растворимости, такие как мицеллизация и использование ко-сольвентов, не всегда могут быть использованы из-за их высокой токсичности [2–4]. Поэтому большой интерес представляет поиск безопасных, нетоксичных методов солубилизации. Увеличение растворимости биологически активных веществ в водном растворе может быть достигнуто путем добавления гидротропных агентов [5]. К настоящему времени обнаружен ряд гидротропных агентов, к которым относятся, в частности, мочевины, кофеин, триптофан и никотинамид [5–9]. Предполагаемый молекулярный механизм действия гидротропных веществ включает процесс комплексообразования молекул, эффекты “всаливания” и изменения свойств растворителя [10, 11].

В настоящей работе методом одномерной и двумерной ¹H ЯМР-спектроскопии (500 МГц) ис-

следована самоассоциация 7,8-диметил-10-(1-D-рибитил)-изоаллоксазин-5'-фосфата натрия (рибофлавин-монопнуклеотида, РМН) и его гетероассоциация с гидротропным агентом – никотинамидом (НА) в водном растворе с целью выявления молекулярного механизма солубилизации в системе РМН–НА.

Известно, что рибофлавин (витамин В₂) плохо растворим в воде [1]. При поступлении в организм рибофлавин взаимодействует с аденозинтрифосфорной кислотой и образует флавин-монопнуклеотид и флавин-адениннуклеотид. Рибофлавин-монопнуклеотид, подобно ко-карбоксилазе, близок по биологическому действию к витаминам и ферментам и достаточно хорошо растворим в водном растворе. В соединении с белком рибофлавин-монопнуклеотид входит в состав ферментов, регулирующих окислительно-восстановительные процессы, участвует также в процессах белкового и жирового обмена, играет важную роль в поддержании нормальной зрительной функции глаза [1]. Исследование гидротропного эффекта никотинамида свидетельствует о том, что при добавлении НА растворимость рибофлавина многократно увеличивается [12]. Никотинамид часто использует-

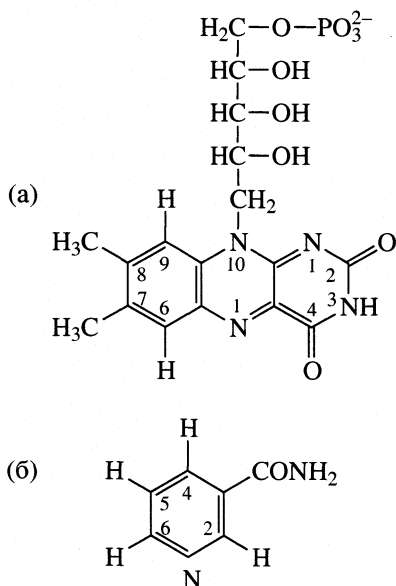


Рис. 1. Структурные формулы молекул рибофлавин-мононуклеотида (а) и никотинамида (б) с указанием необменивающихся протонов.

ся в качестве модельного гидротропного агента из-за его способности к сольubilизации широкого круга лекарственных соединений и достаточно низкой токсичности [13–16]. Близость химических структур рибофлавина и рибофлавин-мононуклеотида позволяет сделать предположение, что характер их взаимодействия с никотиномидом будет схожим. Следует отметить, что результаты проведенных ранее исследований взаимодействия НА с РМН [12] носят лишь качественный характер, при этом на основании данных флуоресцентного анализа сделан вывод об отсутствии образования гетерокомплексов этих молекул в водном растворе.

В настоящей работе для анализа процессов самоассоциации РМН (рис. 1а) и его гетероассоциации с никотиномидом (рис. 1б) в водном растворе использована методика эксперимента, аналогичная примененной ранее [17–20] для изучения ассоциации ароматических молекул биологически активных веществ, основанная на анализе экспериментальных концентрационных и температурных зависимостей протонных химических сдвигов молекул, которая позволяет определить структурные и термодинамические характеристики гетероассоциации молекул. Двумерные спектры гомоядерной корреляционной ^1H ЯМР-спектроскопии (2D-TOCSY и 2D-ROESY) использованы для полного отнесения сигналов необменивающихся протонов РМН и НА и для качественного анализа взаимного расположения исследуемых молекул в ассоциатах. Самоассоциация НА была исследована

ранее методом 1D- и 2D- ^1H ЯМР-спектроскопии в аналогичных экспериментальных условиях [21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Никотинамид и рибофлавин-5'-монофосфат натрия ("Sigma") использовали без дополнительной очистки, лиофилизовали из D_2O с изотопной чистотой 99.95% ("Sigma") и растворяли в дейтерированном 0.1 М фосфатном буфере ($\text{pD} = 7.1$; 0.1 М NaCl), содержащем 10^{-4} моль/л этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Спектры 1D- и 2D- ^1H ЯМР измерены на спектрометре "Bruker DRX" с резонансной частотой 500 МГц. Концентрационные измерения протонных химических сдвигов молекул выполнены при двух температурах, 298 К и 310 К, в интервале концентраций РМН от 7.1 до 0.08 ммоль/л и от 5.65 до 0.085 ммоль/л в смешанном растворе НА-РМН, где концентрация НА поддерживалась постоянной ($c_{\text{НА}} = 5$ мМ). Температурные зависимости химических сдвигов протонов молекул в смешанном растворе измерены в диапазоне температур от 278 до 348 К. Химический сдвиг определяли относительно ДСС (2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфонокислота), в качестве внутреннего стандарта использовали бромид тетраметиламмония (ТМА). Методика приготовления образцов и проведения одно- и двумерных (TOCSY, ROESY) ^1H ЯМР-экспериментов описана в [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Самоассоциация рибофлавин-мононуклеотида в водном растворе

Отнесение сигналов в спектре ^1H ЯМР рибофлавин-мононуклеотида получено на основании двумерных гомоядерных TOCSY и ROESY экспериментов. Подобно многим ароматическим красителям и антибиотикам молекулы рибофлавин-мононуклеотида образуют стопочные ассоциации за счет вертикального стэкинг-взаимодействия хромофоров молекул в водном растворе, что проявляется в смещении резонансов протонов в область более сильного поля (низких частот) при увеличении концентрации РМН в водном растворе (рис. 2).

Для интерпретации экспериментальных данных, как и ранее [22], использовали модель бесконечной некооперативной самоассоциации молекул, в которой константы равновесия K_j для реакций



предполагаются одинаковыми при всех j : $K_1 = K_2 = \dots = K_j = K$. В такой модели зависимость

химического сдвига δ от концентрации x имеет вид [22]:

$$\delta = \delta_m + (\delta_i - \delta_m) \left(\frac{2Kx + 1 - (4Kx + 1)^{1/2}}{2Kx} \right), \quad (2)$$

где δ_i – протонный химический сдвиг для молекулы антибиотика внутри ассоциата, δ_m – протонный химический сдвиг в мономере, т.е. при бесконечном разбавлении. Экспериментальные данные обрабатывались на основе вариационного метода, описанного в [23]. Параметры δ_m , δ_i и K модели (2) находились из условия минимизации квадратичной функции невязки. Численная процедура минимизации функции невязки описана в [22, 23].

Результаты расчетов параметров для протонов рибофлавин-монопнуклеотида при 298 и 310 К приведены в табл. 1. Значение равновесной константы самоассоциации рибофлавин-монопнуклеотида (K), усредненное по всем параметрам для необменивающихся протонов хромофора РМН, при 298 К составляет 265 ± 38 л/моль, что существенно выше, чем было определено ранее [24].

Наблюдаемое различие равновесных констант самоассоциации РМН, по-видимому, обусловлено как различными экспериментальными условиями – более высокими значениями ионной силы и рН раствора, так и использованием в [24] довольно больших концентраций 0.25–200 ммоль/л при экспериментальном титровании РМН в водном растворе. Вместе с тем известно, что наиболее сильные изменения химических сдвигов протонов, связанные с процессом агрегации ароматических молекул, наблюдаются в области малых концентраций, и именно этот диапазон концентраций существенно сказывается на величине константы самоассоциации молекул в водном растворе [22].

Для того, чтобы определить вероятность образования агрегатов красителей более высокого порядка, чем димеры, экспериментальные результаты, были проанализированы с помощью бесконечномерной кооперативной модели самоассоциации, в которой равновесные константы реакций (1) предполагаются равными для всех $j \geq 2$ ($K_2 = K_3 = \dots = K_j = K$) и $K_1 = \sigma K$ [22, 25]. Случай $\sigma = 1$ соответствует рассмотренной выше некооперативной модели. Система является кооперативной при $\sigma < 1$, когда образование димеров создает энергетически выгодные условия для последующей ассоциации молекул, и антикооперативной при $\sigma > 1$. Такая модель приводит к следующей зависимости химического сдвига δ от концентрации [22, 25]:

$$\frac{\delta - \delta_m}{\delta_i - \delta_m} = 1 - \frac{x_1}{x_0} - \frac{\sigma K x_1^2}{x_0(1 - K x_1)}, \quad (3)$$

где x_0 – исходная молярная концентрация, x_1 – молярная концентрация мономеров красителя в рас-

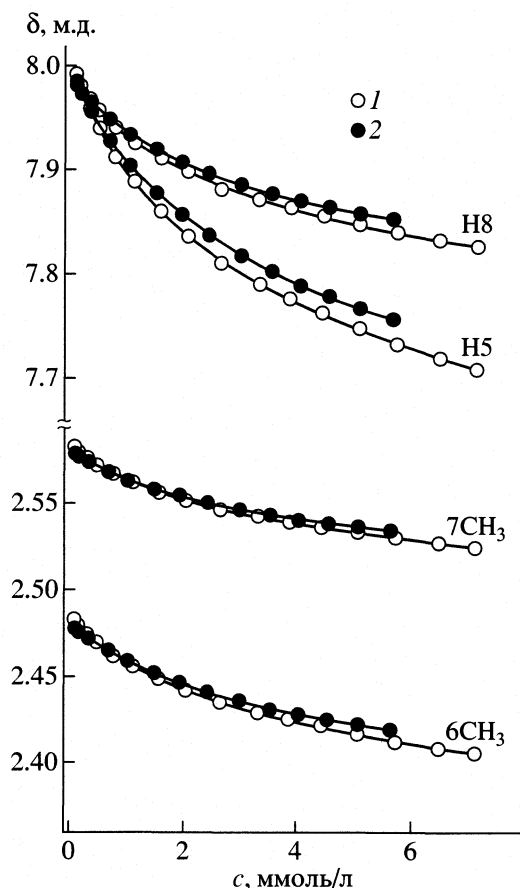


Рис. 2. Экспериментальные концентрационные зависимости химических сдвигов протонов при самоассоциации РМН (1) и в смешанном растворе РМН с НА (2) при $T = 298$ К, $c_{\text{НА}} = p_0 = 5.0$ ммоль/л.

творе. В (3) входит четыре неизвестных параметра: δ_m , δ_i , σ и K , подлежащих определению по экспериментальным концентрационным зависимостям химического сдвига δ . Процедура расчетов параметров подробно описана в [22, 25]. Значения параметров, полученных в результате расчетов по кооперативной модели, также представлены в табл. 1.

Важно отметить, что величина параметра $\sigma \approx 1.9$, большая единицы, свидетельствует об антикооперативном процессе самоассоциации молекул РМН. Следовательно, образование агрегатов, больших, чем димеры, энергетически менее выгодно, что, очевидно, объясняется кулоновским отталкиванием заряженных фосфатных групп, несущих $(-2e)$ -заряд (рис. 1а) в боковой цепи хромофора РМН, а также стерическими барьерами при ассоциации молекул между довольно массивными боковыми привесками, присоединенными к центральному ароматическому кольцу хромофора рибофлавин-монопнуклеотида. Следует отметить, что полученное в настоящей работе значение $\sigma = 1.9$ при самоассоциации РМН превышает

Таблица 1. Расчетные значения параметров самоассоциации рибофлавин-мононуклеотида в 0.1 М фосфатном буфере в D₂O, рD 7.1 (бесконечномерная некооперативная (I) и кооперативная (II) модели)

Протон	δ_m , м.д.	δ_i , м.д.	K , л/моль	δ_m , м.д.	δ_i , м.д.	K , л/моль	σ
I, $T_1 = 298$ K				II, $T_1 = 298$ K			
H8	7.99	7.68	265 ± 38	7.99	7.58	115 ± 16	1.92 ± 0.05
H5	8.00	7.42		8.01	7.23		
7CH ₃	2.59	2.46		2.59	2.42		
6CH3	2.49	2.31		2.49	2.26		
I, $T_2 = 310$ K				II, $T_2 = 310$ K			
H8	8.01	7.70	192 ± 70	8.01	7.61	81 ± 29	1.91 ± 0.09
H5	7.99	7.35		7.99	7.11		
7CH ₃	2.59	2.46		2.59	2.42		
6CH3	2.49	2.31		2.49	2.25		

Примечание. Термодинамические параметры: $-\Delta G^\circ = 13.8 \pm 0.4$ кДж/моль, $-\Delta H^\circ = 31.4 \pm 4.9$ кДж/моль, $-\Delta S^\circ = 59 \pm 18$ Дж/(моль К).

величину этого параметра для других ароматических биологически активных молекул, исследованных ранее в аналогичных экспериментальных условиях [22, 26, 27]. Сравнительный анализ структурных особенностей хромофоров исследованных биологически активных молекул и их боковых цепей позволяет сделать заключение, что большой отрицательный заряд боковой цепи РМН является основной причиной высокой антикооперативности ($\sigma \approx 1.9$) при агрегации этих молекул в водном растворе.

Для определения термодинамических параметров самоассоциации рибофлавин-мононуклеотида были измерены температурные зависимости химических сдвигов протонов хромофора РМН (рис. 3). При описании зависимости δ_i от температуры можно воспользоваться следующей моделью [22]:

$$\delta_i(T_j) = f_m(T_j)\delta_{mi} + f_a(T_j)\delta_{ai}, \quad (4)$$

где δ_{mi} , δ_{ai} , и $f_m(T_j)$, $f_a(T_j)$ – значения протонных химических сдвигов и равновесные мольные доли красителя при температуре T_j для его мономерной формы и в ассоциате соответственно. В соотношении (4) предполагается, что величины δ_{mi} , δ_{ai} для протонов хромофора РМН не зависят от температуры в исследованном температурном интервале. Справедливость данного предположения обоснована для ряда других ароматических молекул красителей и антибиотиков в водном растворе [22, 26].

В модели (4) влияние температуры на значения δ учитывается тем, что мольные доли f_m и f_a , однозначно связанные с равновесной константой ассоциации молекул K , являются функциями температуры. Определение температурной зависимости для константы равновесия позволяет найти термодинамические параметры – энтальпию (ΔH)

и энтропию (ΔS) самоассоциации молекул РМН. В [22] подробно описаны методики расчета величин ΔH и ΔS . Усредненные значения термодинамических параметров самоассоциации рибофлавин-мононуклеотида приведены в табл. 1.

Экзотермические реакции характерны для процессов самоассоциации, включающих в себя стэкинг-взаимодействие ароматических систем с делокализованными π -электронами, таких как пуриновые основания, акридиновые красители и т.п. Считается, что самоассоциация ароматических молекул происходит главным образом в результате дисперсионных взаимодействий хромофоров этих молекул [27, 28]. Такие взаимодействия характеризуются как отрицательным изменением энтальпии, так и отрицательным изменением энтропии [29]. Полученные в результате расчетов довольно высокие отрицательные значения ΔH и ΔS (табл. 1) позволяют предположить, что дисперсионные взаимодействия хромофоров молекул играют определяющую роль и при самоассоциации РМН в водном растворе.

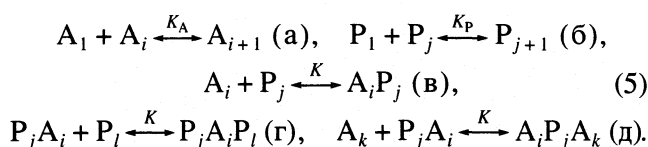
Гетероассоциация рибофлавин-мононуклеотида и никотинамида в водном растворе

В 2D-NOESY- и 2D-ROESY-спектрах смешанных растворов РМН и НА не наблюдались межмолекулярные кросс-пики даже при максимальных исследованных концентрациях молекул. Пренебрежимо малая интенсивность межмолекулярных кросс-пиков может быть связана со смещением молекулярного равновесия при добавлении никотинамида вследствие образования различных гетероассоциатов между НА и РМН с относительно малым содержанием каждого типа комплексов в растворе, как это имело место при гетероассоциа-

ции кофеина с ароматическими молекулами красителей и антибиотиков [17].

Структурные и термодинамические параметры гетероассоциатов РМН и НА, как и рассмотренных ранее гетерокомплексов биологически активных ароматических веществ [17–20], определяли путем анализа зависимостей химических сдвигов необменивающихся протонов обоих ароматических соединений в смешанных растворах от концентрации (рис. 2) и температуры (рис. 3). В процессе измерений концентрационных зависимостей протонных химических сдвигов изучаемых ароматических молекул концентрация НА поддерживалась постоянной ($p_0 = 5.0$ ммоль/л) при изменении процентного содержания РМН в растворе (рис. 2). Это связано с тем, что равновесная константа самоассоциации молекул РМН более чем на два порядка превышает константу самоассоциации для НА ($K_{\text{РМН}} = 265 \pm 38$ л/моль (табл. 1), $K_{\text{НА}} = 0.72 \pm 0.06$ л/моль при $T = 298$ К [21]) и, следовательно, изменение концентрации рибофлавин-монопнуклеотида оказывает значительно большее влияние на равновесное распределение агрегатов, чем вариация содержания никотинамида в растворе.

Для анализа экспериментальных данных использована предложенная нами модель гетероассоциации молекул [30], в которой учитывается динамическое равновесие взаимодействующих молекул, включающее образование бесконечномерных самоассоциатов, а также гетероассоциатов различного типа, согласно следующей схеме взаимодействия ароматических молекул в растворе:



Константы равновесия для реакций самоассоциации РМН (K_A), никотинамида (K_P) и гетероассоциации молекул (K) полагаются не зависящими от числа молекул в агрегатах и комплексах. В схеме (5) A_1 и P_1 соответствуют мономерам РМН и НА; A_i , A_k , P_j , P_l – самоассоциатам, содержащим i , k молекул рибофлавин-монопнуклеотида и j , l молекул никотинамида соответственно. Так как равновесная константа самоассоциации никотинамида K_P существенно меньше, чем K_A для РМН ($K_P \ll K_A$), то вероятность образования гетерокомплексов $A_k P_j A_i$, где P_j – ассоциаты фланкированы ассоциатами РМН (A_k и A_i), как показывают расчеты [30], очень мала и, следовательно, реакцией (5д) в этом случае можно пренебречь. Тогда зависимость наблюдаемого химического сдвига

протона РМН от концентрации молекул в смешанном растворе может быть записана в виде [30]:

$$\begin{aligned} \delta_A = & ([a_1]/[a_0]) \times \\ & \times \left\{ \delta_{mA} \left(2(1 + K_A[a_1]) - \frac{1}{(1 - K_A[a_1])^2} \right) + \right. \\ & + 2\delta_{dA} \left(\frac{1}{(1 - K_A[a_1])^2} - 1 - K_A[a_1] \right) + \\ & \left. + \delta_{cA} \frac{K[p_1]}{(1 - K_A[a_1])^2(1 - K_P[p_1])} \left(1 + \frac{K[p_1]}{2(1 - K_P[p_1])} \right) \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

и соответствующее выражение для протонов никотинамида:

$$\begin{aligned} \delta_P = & ([p_1]/[p_0]) \times \\ & \times \left\{ \delta_{mP} \left(2(1 + K_P[p_1]) - \frac{1}{(1 - K_P[p_1])^2} \right) + \right. \\ & + 2\delta_{dP} \left(\frac{1}{(1 - K_P[p_1])^2} - 1 - K_P[p_1] \right) + \\ & \left. + \delta_{cP} \frac{K[a_1]}{(1 - K_P[p_1])^2(1 - K_A[a_1])} \left(1 + \frac{K[p_1]}{1 - K_P[p_1]} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (7)$$

где δ_{mA} , δ_{dA} , δ_{cA} и δ_{mP} , δ_{dP} , δ_{cP} – протонные химические сдвиги РМН и НА в мономерной, димерной формах и в гетероассоциатах соответственно.

Значения протонных химических сдвигов δ_{mA} , δ_{dA} , δ_{cA} и δ_{mP} , δ_{dP} и равновесных констант K_A , K_P для взаимодействующих молекул определены из независимых экспериментов, при исследовании самоассоциации молекул в идентичных условиях растворителя (табл. 1 и [21]). Тогда из (6) и (7) следует, что наблюдаемые протонные химические сдвиги молекул рибофлавин-монопнуклеотида и никотинамида в смешанном растворе являются функциями неизвестных δ_c и K , которые можно найти, используя экспериментальные концентрационные зависимости химических сдвигов различных протонов ароматических молекул (рис. 2). Вычислительная процедура расчета параметров подробно описана в [30]. Полученные в результате расчетов параметры гетероассоциации РМН с НА при 298 и 310 К представлены в табл. 2.

Анализ результатов показывает, что, как и для большинства других молекулярных систем, исследованных ранее [17–20], величина константы гетероассоциации РМН и НА принимает промежуточное значение между равновесными константами самоассоциации никотинамида и рибофлавин-монопнуклеотида. Наблюдаемый в данной работе одинаковый характер эксперименталь-

Таблица 2. Расчетные значения параметров гетероассоциации никотинамида (Р) и рибофлавин-моноклеотида (А) в 0.1 М фосфатном буфере (pD 7.1)

	Протоны (РМН)	δ_{cA} , м.д.	δ_{mA} , м.д.	Протоны (НА)	δ_{cP} , м.д.	δ_{mP} , м.д.	K_{het} , л/моль
$T_1 = 298\text{ K}$	$K_A = 265 \pm 38, K_P = 0.73 \pm 0.05$						
	H8	7.92	7.99	H2	8.84	8.93	65 ± 12
	H5	7.92	8.00	H6	8.66	8.70	
	7CH ₃	2.56	2.59	H4	8.16	8.24	
	6CH3	2.47	2.49	H5	7.49	7.59	
$T_2 = 310\text{ K}$	$K_A = 192 \pm 70, K_P = 0.60 \pm 0.06$						
	H8	7.88	8.01	H2	8.87	8.93	48.8 ± 9.2
	H5	7.99	7.99	H6	8.65	8.71	
	7CH ₃	2.56	2.59	H4	8.19	8.24	
	6CH3	2.45	2.49	H5	7.54	7.59	

Примечание. Термодинамические параметры: $-\Delta G^\circ = 10.3 \pm 0.4$ кДж/моль, $-\Delta H^\circ = 18.8 \pm 4.9$ кДж/моль, $-\Delta S^\circ = 29.8 \pm 8$ Дж/(моль К).

ных кривых титрования для протонов рибофлавин-моноклеотида в смешанном растворе позволяет сделать заключение, что при комплексообразовании РМН с НА имеет место стэкинг-взаимодействие хромофоров ароматических мо-

лекул, приводящее к меньшему эффективному экранированию протонов РМН в гетерокомплексе с НА по сравнению с процессом самоассоциации молекул РМН в водном растворе (рис. 2). Этот результат, наряду с достаточно высоким значением константы гетероассоциации молекул РМН и НА (табл. 2), находится в противоречии с выводами работы [12], сделанными на основе данных флуоресценции в смешанных растворах РМН и НА, об отсутствии образования гетерокомплексов между рибофлавином и никотинамидом.

Наблюдаемое в [12] относительно слабое действие НА на характеристическую флуоресценцию и УФ-видимый спектр РМН в смешанном растворе может быть связано с особенностями стэкинг-взаимодействия шестичленного ароматического кольца НА с боковым кольцом хромофора РМН, содержащим метильные группы в положениях 6 и 7 (рис. 1а). Анализ индуцированных химических сдвигов НА и РМН (табл. 2) позволяет предположить, что расстояние между плоскостями хромофоров молекул в 1 : 1 гетерокомплексе больше 0.34 нм. Кроме того, существует вероятность стабилизации такого гетерокомплекса водородной связью между NH₂-группой молекулы никотинамида и OH-группой углерода C2' боковой цепи РМН. Вместе с тем, использование методики построения структуры гетерокомплекса НА и РМН в водном растворе на основании рассчитанных значений индуцированных протонных химических сдвигов молекул $\Delta\delta = \delta_m - \delta_c$ (табл. 2), как это сделано для других ароматических систем [17–20, 26], не позволяет получить детальную структуру 1 : 1 гетерокомплекса ввиду симметрии теоретических кривых экранирования, рассчитанных квантово-механически для исследованных молекул [31].

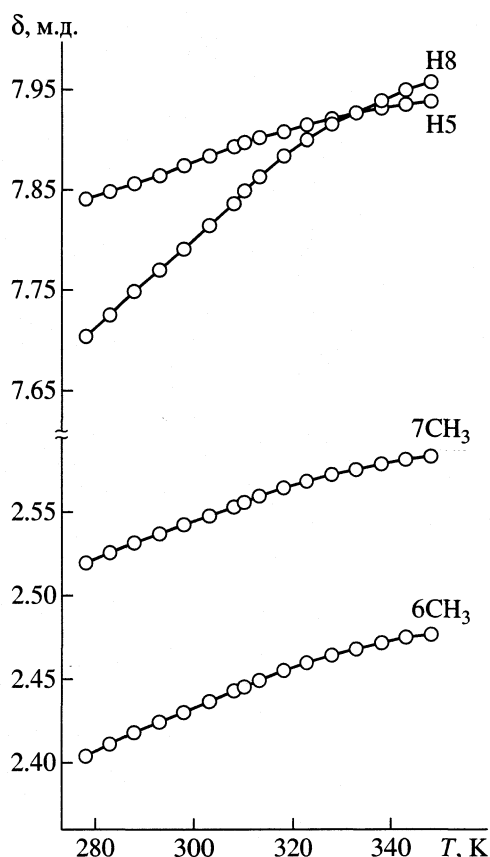


Рис. 3. Экспериментальные температурные зависимости химических сдвигов протонов при самоассоциации РМН ($c_{PMN} = 3.317$ ммоль/л).

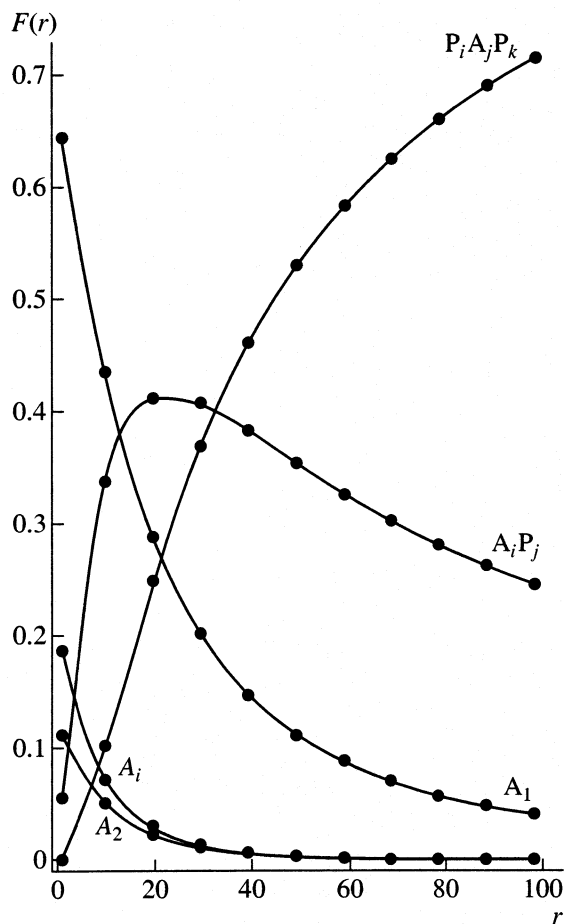


Рис. 4. Относительное содержание (F) самоассоциатов и гетероассоциатов рибофлавин-монопнуклеотида в зависимости от отношения исходных концентраций НА и РМН, $r = p_0/a_0$, $a_0 = 0.7$ ммоль/л = const.

Значения констант реакций (табл. 1, 2), определенные в настоящей работе, были использованы для расчета относительного содержания различных типов комплексов в зависимости от $r = P/A$ — отношения концентраций НА и РМН в водном растворе. Из рис. 4 видно, что с увеличением концентрации НА в растворе растет относительное содержание гетерокомплексов ($A_i P_j$) и ($P_i A_j P_k$) никотинамида с рибофлавин-монопнуклеотидом. При $r > 30$ роль таких гетерокомплексов становится преобладающей, что, по всей вероятности, определяет молекулярный механизм гидротропного действия НА на РМН в водном растворе.

Термодинамика гетероассоциации молекул никотинамида и рибофлавин-монопнуклеотида в водном растворе

Для определения термодинамических параметров гетероассоциации рибофлавин-монопнуклеотида и никотинамида были измерены температур-

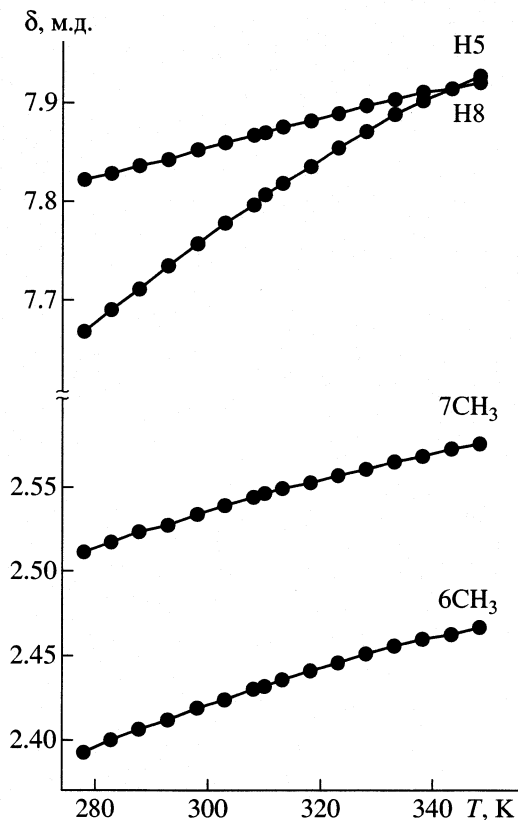


Рис. 5. Экспериментальные температурные зависимости химических сдвигов протонов РМН в смешанном растворе РМН с НА ($c_{\text{НА}} = p_0 = 5.0$ ммоль/л, $c_{\text{РМН}} = a_0 = 5.65$ ммоль/л).

ные зависимости химических сдвигов протонов молекул в смешанном растворе (рис. 5). При вычислении термодинамических параметров $\Delta H_{\text{het}}^\circ$ и $\Delta S_{\text{het}}^\circ$ реакций гетероассоциации РМН и НА использовали соотношения (6) и (7), в которых влияние температуры на значение $\delta(T)$ определяется температурной зависимостью равновесных констант самоассоциации и гетероассоциации молекул согласно соотношению:

$$K_i(T) = \exp(\Delta S_i^\circ/R - \Delta H_i^\circ/RT), \quad (8)$$

в предположении, что величины ΔS_i° и ΔH_i° не зависят существенным образом от температуры в исследованном диапазоне температур.

Усредненные значения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии реакций гетероассоциации РМН и НА в водном растворе представлены в табл. 2. Довольно большие отрицательные значения изменений энтальпии и энтропии реакции гетероассоциации ароматических молекул НА и РМН (табл. 2) дают основание предположить, что дисперсионные взаимодействия, а также образование Н-связи могут играть существенную роль при формировании гетерокомплексов этих моле-

кул. Известно, что дисперсионные взаимодействия характеризуются как отрицательной энтальпией, так и отрицательной энтропией, а энтальпия образования водородной связи в водном растворе по разным оценкам находится в пределах от -8 до -13 кДж/моль [29]. Таким образом, анализ термодинамических параметров гетероассоциации РМН и НА также свидетельствует об образовании гетерокомплексов за счет стэкинг-взаимодействий хромофоров молекул, что, по-видимому, является важным фактором гидрофобного действия никотинамида на биологически активные ароматические вещества в водном растворе.

Выражаем благодарность Объединенному исследовательскому центру Лондонского университета за предоставленную возможность в Беркбек колледже использовать для измерений ЯМР-спектрометр "Bruker DRX" (500 МГц).

Работа частично финансировалась Международной программой INTAS (код проекта INTAS-97-31753).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Ч. II. М.: Медицина, 1985. Т. 2. С. 15.
2. Attwood D., Florence A.T. // *Pharmacy and Biology*. N. Y.: Chapman and Hall, 1983.
3. Woolfson A.D., Mc Cafferty D.F., Launchbury A.P. // *Int. J. Pharm.* 1986. V. 34. P. 17.
4. Braqzean G.A., Fung H.L. // *J. Pharm. Sci.* 1990. V. 79. P. 393.
5. Guttman D.E., Althalye M.Y. J. // *Amer. Pharm. Assoc.* 1960. V. 49. P. 687.
6. Shan S.P., Flanagan D.R. // *J. Pharm. Sci.* 1990. V. 79. P. 889.
7. Ibrahim S.A., Ammar H.O., Kasen A.A., Abu-Zaid S.S. // *Pharmazie*. 1979. V. 34. P. 809.
8. Frost D.V. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1947. V. 69. P. 1064.
9. Jain N.K., Patel V.V., Taneja L.N. // *Pharmazie*. 1988. V. 43. P. 194.
10. Boylan J. *Liquids* // *The theory and practice of industrial pharmacy* / Ed. by L. Lackman, H.A. Lieberman, J.L. Kanig. 3rd ed. Lea and Febiger. Phila. P.A., 1986. P. 246.
11. Ueda S. // *Chem. Pharm. Bull.* 1996. V. 14. P. 39.
12. Coffman R.E., Kildsig D.O. // *Pharm. Res.* 1996. V. 13. P. 1460.
13. Hussain M.A., Diluccio R.L., Maurin M.B. // *J. Pharm. Sci.* 1993. V. 82. P. 77.
14. Chen A.X., Zito S.W., Nash R.A. // *Pharm. Res.* 1994. V. 11. P. 398.
15. Hazma Y.E., Paruta A.N. // *Drug Dev. Ind. Pharm.* 1985. V. 11. P. 1577.
16. Suzuki H., Sunada H. // *Chem. Pharm. Bull.* 1998. V. 46. P. 125.
17. Davies D.B., Veselkov D.A., Djimant L.N., Veselkov A.N. // *Eur. Biophys. J.* 2001. V. 30. P. 354.
18. Веселков Д.А., Кодинцев В.В., Пахомов В.И. и др. // *Биофизика*. 2000. Т. 45. № 2. С. 197.
19. Веселков Д.А., Сигаев В.А., Высоцкий С.А. и др. // *Журн. физ. химии*. 2000. Т. 74. № 4. С. 653.
20. Веселков Д.А., Сигаев В.А., Высоцкий С.А. и др. // *Журн. структур. химии*. 2000. Т. 41. № 1. С. 86.
21. Веселков Д.А., Лантушенко А.О., Дэвис Д.Б., Веселков А.Н. // *Журн. физ. химии*. 2001. Т. 75. № 12. С. 2184.
22. Davies D.B., Djimant L.N., Veselkov A.N. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. V. 92. P. 383.
23. Veselkov A.N., Djimant L.N., Karawajew L., Kulikov E.L. // *Stud. Biophys.* 1985. B. 106. S. 171.
24. Sigel H., Bastian M. // *Biophys. Chem.* 1997. V. 67. P. 27.
25. Веселков А.Н., Дымант Л.Н. // *Хим. физика*. 1988. Т. 7. С. 711.
26. Итон Р.Дж., Веселков Д.А., Барановский С.Ф. и др. // *Там же*. 2000. Т. 19. С. 98.
27. Robinson B.H., Loffler A., Schwartz G. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1973. V. 69. P. 56.
28. Chaires J.B., Dattagupta N., Crothers D.M. // *Biochemistry*. 1982. V. 21. P. 3927.
29. Ross R.D., Subramanian S. // *Ibid.* 1981. V. 20. P. 3096.
30. Davies D.B., Veselkov D.A., Veselkov A.N. // *Mol. Phys.* 1999. V. 97. P. 439.
31. Giessner-Prettre C., Pullman B. // *Quart. Rev. Biophys.* 1987. V. 20. P. 113.

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ СТРУКТУРНЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЖИРОВОЙ ТКАНИ

© 2002 г. Н. Ю. Игнатьева*, Т. Е. Гроховская*, В. В. Лунин*,
В. Н. Баграташвили**, А. П. Свиридов**, Г. Ш. Махмутова**

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

**Российская академия наук, Институт проблем лазерных и информационных технологий, Троицк,
Московская обл.

Поступила в редакцию 27.11.2001 г.

Показано, что теплота и температура плавления (кристаллизации) жировой ткани человека, подвергнутой умеренному лазерному нагреву ($t < 75^\circ\text{C}$), заметно уменьшаются по сравнению с полученными для интактной ткани. Для жировой ткани свиньи при таком же воздействии подобный эффект не выявлен, что связано с более значительным перегревом жировой ткани человека по сравнению с жировой тканью свиньи при температурах выше температуры плавления составляющих ее триацилглицеридов. Предполагается, что такой перегрев приводит к разрушению остатков кристаллической структуры и молекулярных ассоциатов в расплаве жира человека. Установлено, что лазерная обработка в зависимости от условий приводит к частичной или полной денатурации белков в жировой ткани, глубокой химической деструкции при лазерном нагреве до 75°C не наблюдается; при дальнейшем увеличении температуры происходят окисление двойных связей в жирнокислотных остатках и необратимая деструкция молекул триацилглицеридов.

В последние годы в медицинской химии успешно развиваются новые подходы, основанные на хорошо контролируемом по температуре, времени и пространству нагреве человеческих тканей и органов инфракрасным лазерным излучением (локальная лазерная гипертермия [1, 2]). Для достижения необходимого лечебного эффекта иногда требуется нагреть ткани до $60\text{--}70^\circ\text{C}$, например, чтобы стимулировать резорбцию новообразований [2] или изменить формы хрящей носовой перегородки с помощью лазерного излучения [3]. Обычно в процесс нагрева вовлекаются ткани различных типов, которые могут иметь существенно отличающиеся тепловые характеристики. С этой точки зрения, особый интерес представляет жировая ткань. Так, например, жир характеризуется достаточно низкой температурой плавления, что может значительно повлиять на динамику нагрева тканей, имеющих жировые накопления. При интенсивной лазерной обработке многих органов и тканей часть излучения также может попадать на прилегающую жировую ткань, которая фактически всегда присутствует в зоне операции. В операциях по липосакции с использованием лазеров жир становится основным объектом воздействия [4, 5]. Таким образом, термические свойства жировой ткани и их изменения под действием лазерного излучения представляют значительный интерес для лазерной медицины.

Цель данной работы – исследование возможных изменений в жировой ткани при ее нагреве ИК-лазерным излучением.

Основными компонентами жировой ткани являются триацилглицериды (ТГ). Фазовое поведение чистых ТГ хорошо известно [6–9]. Кристаллические ТГ, как и жирные кислоты (ЖК), могут кристаллизоваться в различных полиморфных модификациях. Главные модификации – гексагональная, орторомбическая и триклинная формы (их обозначают α , β' и β соответственно). Переходы $\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$ являются монотропными. Кристаллическая структура смесей триацилглицеридов также может относиться к α -, β' - и β -модификациям, однако, их фазовое поведение очень сложно. Экспериментальных данных по термическим свойствам смесей ТГ и природных жиров очень мало. Они могут образовывать множественные твердые растворы и микрогетерогенные эвтектические смеси [6–8]. Существенно, что их фазовые превращения в значительной степени зависят от термической предыстории образца. Одним из наиболее информативных методов исследования структурных и фазовых изменений в липидах является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) [9–11]. Метод ДСК оказался исключительно продуктивен и для исследования структурных изменений и конформационной подвижности макромолекул белков [12–15]. В данной работе для анализа структурных изменений этот метод был использован как основной.

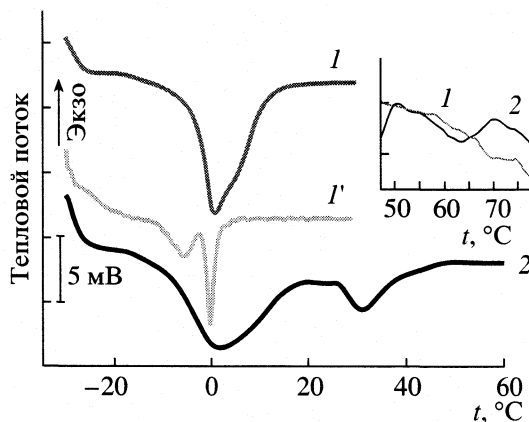


Рис. 1. Термограммы образцов intactных ЖЧ (1, 1') и ЖС (2), полученные при нагреве со скоростью $v_n = 10$ (1, 2) и 3 К/мин (1'); скорость охлаждения $v_{охл} = 3$ (1') и 5 К/мин (1, 2). Область денатурации белка показана в увеличенном масштабе.

Кроме того, для исследования термохимических изменений жировой ткани применен метод ИК-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали подкожный жир скуловой области свиньи (ЖС), взятый от двух особей, и подкожный жир человека (ЖЧ) из области нижнего века и бедра, взятый у двух различных пациентов, подвергавшихся блефаропластике и липосакции соответственно. Свежие материалы помещали в холодильник (4°C) и использовали в течение 5 суток со дня изъятия. Исследуемые физико-химические свойства тканей в течение этого времени не изменялись.

Примерно 2–3% исходной массы полученных образцов жировой ткани составляла нерастворимая в неполярных растворителях фракция. Ее выделяли последовательным растворением липидов в ацетоне (4°C, 12 ч) и диэтиловом эфире (25°C, 4 ч). Раствор этой фракции в 1 н. NaOH дает интенсивную фиолетовую окраску с биуретовым реагентом. Это свидетельствует о полипептидной природе фракции. В дальнейшем будем называть данную фракцию протеиновым компонентом.

В экспериментах использовали дифференциальный сканирующий калориметр Mettler TA4000. Анализ образцов проводили в закрытых алюминиевых боксах (объем 0.04 см³) при скорости нагрева 10 К/мин и скорости охлаждения 5 К/мин. В некоторых экспериментах скорость охлаждения и последующего нагрева была снижена до 3 К/мин. Масса образцов не превышала 15 мг. Калибровку калориметра проводили по теплоте плавления индия. ИК-спектры образцов получали на однолуче-

вом фурье-спектрофотометре “EQUINOX 55/S” в диапазоне частот 700–4000 см⁻¹ со спектральным разрешением 0.5 см⁻¹. При этом образцы жировой ткани наносили на подложку из NaCl.

Для нагрева жировой ткани использовали эрбиевый волоконный ИК-лазер с длиной волны 1.56 мкм (модель ЛС-1.56-5, ИРЭ “Полус”, Россия). Обработку образцов жировой ткани проводили при мощности излучения 3–3.5 Вт. Диаметр лазерного пятна варьировали от 3 до 7 мм путем изменения расстояния между торцом волокна и поверхностью образца. Время лазерной обработки составляло от 30 до 270 с. Температуру образца измеряли с помощью тонкой игольчатой термомпары диаметром 30 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

У высших видов животных существует значительная метаболическая перестройка позиционно-видового состава и позиционно-типового состава пищевых и затем транспортных жиров (хиломикронов (ХМ) и липопротеинов очень низкой плотности (ЛПОНП), предшествующая отложению триацилглицеридов в запас [6, 16]. Таким образом, несмотря на значительную роль жиров рациона, позиционно-видовой состав и позиционно-типовой состав запасных триацилглицеридов определяются в первую очередь спецификой обмена веществ данного вида. Качественно состав триацилглицеридов в тканях не меняется, а количественно изменяется в сравнительно узком диапазоне. Поэтому представленные результаты могут рассматриваться как весьма общие для жировых тканей данного вида.

Влияние скорости охлаждения на фазовое поведение intactных жиров. На рис. 1 (кривые 1, 1') представлены термограммы, полученные при нагреве ЖЧ с разными скоростями. Видно, что термическое поведение ЖЧ существенно зависит от скорости охлаждения $v_{охл}$. При $v_{охл} = 3$ К/мин система ведет себя как двухфазная, а при $v_{охл} = 10$ К/мин – как твердый раствор. Это явление, наблюдаемое и для смесей жирных кислот, связано с необходимостью ориентации длинных углеводородных цепей в процессе кристаллизации [17].

Все дальнейшие опыты проводили при скорости охлаждения 5 К/мин и скорости нагрева $v_n = 10$ К/мин. Такой режим наиболее удобен для исследования наблюдаемых процессов и является стандартным для используемой аппаратуры. Поскольку все результаты получены по одной методике, их сравнение дает относительные термические характеристики исходных и подвергнутых лазерной обработке образцов и представляется достаточно корректным.

Характеристика intactных образцов. Переходы “кристаллическая фаза–жидкость” в жи-

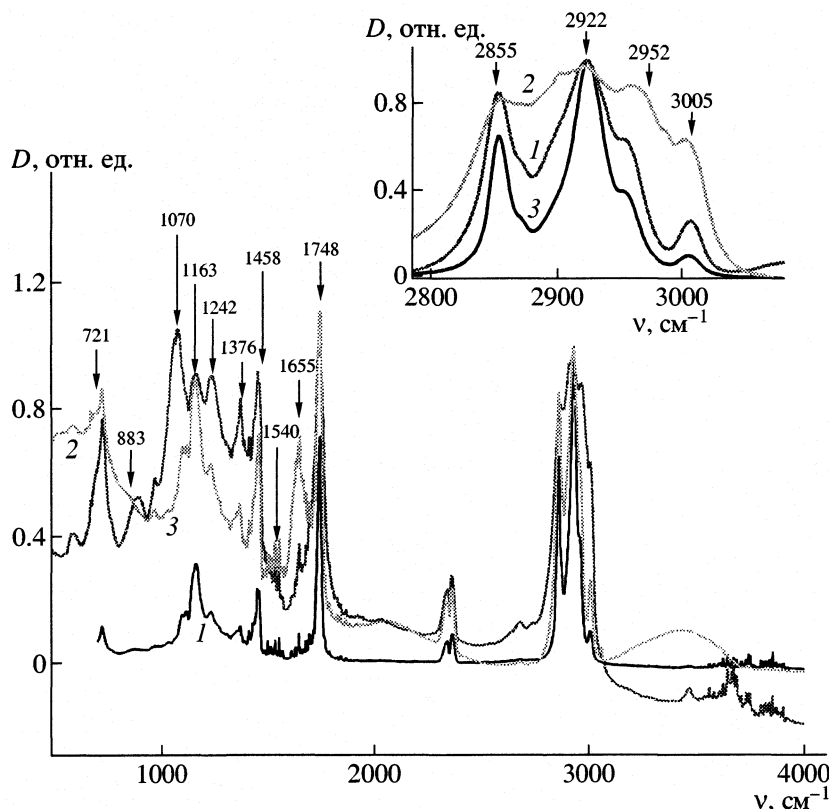


Рис. 2. ИК-спектры жировой ткани человека (1 – интактный образец и образец после лазерной обработки до 70°C; 2 – после лазерной обработки в режиме интенсивного воздействия) и жировой ткани свиньи (3). Область валентных C–H колебаний показана в увеличенном масштабе.

ровых запасах человека и свиньи протекают в широком диапазоне температур (рис. 1). По-видимому, это связано с многокомпонентностью запасного жира. Суммарные тепловые эффекты плавления (Q_m) жиров человека и свиньи оказались близки и составляли соответственно 95 и 106 Дж/г. Полученные величины Q_m для ЖС и ЖЧ находятся в удовлетворительном согласии с теплотой плавления пищевых жиров, ХМ и ЛПОНП [8, 11, 18], однако, существенно ниже величины ΔH_m для однокомпонентных триглицеридов, находящихся в β -, β' - и даже α -модификациях (например, $\Delta H_m = 121, 175, 217$ Дж/г соответственно для α -, β' - и β -форм тристеарата глицерина [19]). Это связано с неполной кристаллизацией переохлажденных природных жиров, представляющих смесь различных триацилглицеридов с примесью протеинов. Действительно, согласно данным спектроскопии ЯМР низкого разрешения, жидкая фаза в чистых ГТ, охлажденных ниже температуры плавления, отсутствует. Если кристаллическая фаза индивидуального триглицерида содержит примеси гомологов близкого состава, жидкая фаза появляется задолго до температуры полного плавления [6]. Полная кристаллизация природных жиров может быть достигнута лишь при длительной (не менее

двух недель) выдержке образцов при -40°C [11]. Поскольку состояние системы до плавления не является истинно равновесным (с незавершенной кристаллизацией), теплоту плавления нельзя строго приравнять к изменению функции состояния (ΔH_m).

Температуры переходов в ЖС и ЖЧ существенно отличаются. Система ЖС при комнатной температуре и при температуре тела является как минимум двухфазной и состоит из жидкой и не менее чем одной кристаллической фаз. Система ЖЧ имеет гораздо более низкую температуру плавления. Как при комнатной температуре, так

Таблица 1. Характеристические частоты колебаний C–H, C=O, C–O и амидных групп в жирах человека и свиньи

ν , cm^{-1}	Отне- сение	ν , cm^{-1}	Отне- сение	ν , cm^{-1}	Отне- сение
2955	ν_{CH}	3005	ν_{CH}	721	ρ_{CH_2}
2924		1746	$\nu_{\text{C=O}}$	1377	δ_{CH_2}
2870		1161	$\nu_{\text{C-O}}$	1650	амид I
2853		1235	ρ_{CH_2}	1540	амид II

Таблица 2. Термические характеристики жировой ткани

τ , с	$t_{\max}$, °C	t_{cr} , °C	t , °C	Q , Дж/г	t_m , °C	Q_m , Дж/г
Жировая ткань человека						
–	–	-7.5 ± 1.5	–	–	–	106 ± 8
30	50	-8.5 ± 0.5	-20.3 ± 0.2	3.2 ± 0.5	-0.6 ± 0.3	95 ± 10
90	50	–10.9	–20.3	4.7	–1	100
270	50	–14.2	–20.3	4.4	–1.8	86
30	70	-16 ± 1	-20.3 ± 0.1	4.8 ± 1.2	–3.5	68 ± 8
Жировая ткань свиньи						
–	–	$-2.2 \pm 0.8; -13.5 \pm 1$	–	–	$0 \pm 0.7; 29.4 \pm 0.5$	95 ± 10
30	70	–2.8; –14.5	–	–	$3 \pm 0.2; 30 \pm 0.5$	93 ± 10

Обозначения: τ и $t_{\max}$ – время облучения и максимальная температура образца; t_{cr} – температура кристаллизации при охлаждении от 25 до -30°C со скоростью 5 К/мин; t и t_m Q и Q_m – температуры и теплоты экзо- и эндотермических переходов при нагреве от -30 до 90°C со скоростью 10 К/мин

и при температуре тела система представляет собой фактически однофазную жидкость. Различие в термическом поведении человеческой и свиной жировой ткани вызвано различием жирнокислотных остатков в триацилглицеридах ЖЧ и ЖС. Свиной жир обогащен по сравнению с ЖЧ стеаратами (17 и 6% соответственно). В то же время доля ненасыщенных ТГ в ЖЧ увеличена по сравнению с ЖС (в среднем 25 и 13% соответственно). В результате температура полного исчезновения кристаллической фазы в ЖЧ существенно ниже, чем в ЖС (20 и 50°C соответственно).

Различие в химическом составе ЖЧ и ЖС проявляется в ИК-спектрах в области валентных колебаний С–Н (рис. 2). Так, относительное поглощение в области $\sim 3005\text{ см}^{-1}$, соответствующее колебаниям С=C–Н, в образцах ЖЧ существенно больше, чем в образцах ЖС. Колебания, характерные для сложных эфиров, отчетливо проявляются во всех образцах (табл. 1).

Количественной характеристикой содержания протеина в жирах является относительная интенсивность поглощения в области амидных полос [19]. Характерные для полипептидов колебания типа амид I и амид II проявляются достаточно слабо, что находится в соответствии с полученными данными о низком остаточном содержании протеинов в обезжиренных образцах. Тем не менее, эндотермический процесс, связанный с денатурацией протеинов, наблюдается в исходных образцах ЖЧ и ЖС. Температура максимума пика денатурации t_d составляет соответственно 69.3 и 66.9°C (рис. 1). Значение энтальпии денатурации протеинов $\Delta H_d = 0.3$ Дж/г исходного образца или 10–15 Дж/г протеинового компонента. Для более точной оценки этой величины в дальнейшем были проанализированы обезжиренные образцы (протеиновая компонента).

В приведенных на рис. 2 ИК-спектрах жировой ткани отсутствует заметное поглощение в диапазоне $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует о незначительном содержании воды в исследуемых образцах жировой ткани, поскольку коэффициент поглощения воды в области валентных колебаний ОН-группы воды очень велик (12200 см^{-1} на максимуме полосы 3406 см^{-1} [20]). Наблюдаемые температурные изменения состояния жировой ткани не могут быть связаны с превращениями воды.

Влияние лазерного воздействия на жировую ткань. ИК-спектры образцов ЖС и ЖЧ, обработанных в режиме лазерного нагрева до 75°C , оказались идентичны ИК-спектрам интактных образцов. Таким образом, глубоких химических изменений состава жировых тканей при таком лазерном воздействии не наблюдается. Термическое поведение ЖС после облучения не изменяется. В то же время термограммы облученных образцов ЖЧ отличаются от исходных (рис. 3). С увеличением максимальной температуры $T_{\max}$, достигаемой при лазерной обработке, или времени облучения τ монотонно уменьшаются как температура кристаллизации T_{cr} и плавления T_m , так и теплота плавления Q_m . Кроме того, на кривых плавления облученных образцов непосредственно перед плавлением проявляется экзотермический переход. Результаты термического анализа приведены в табл. 2.

Термическое поведение жиров следует рассматривать в свете существования различных кристаллических модификаций триацилглицеридов и сохранения упорядоченности в расплаве. Плавление ТГ приводит к возможности *транс*-*гош*-изомеризации вокруг σ -связи С–С, но не к свободному вращательному, тем более поступательному движению отдельной молекулы [10]. В расплаве ТГ при температурах, не слишком превышающих T_m (не более, чем на 20 К), крис-

таллическая структура частично сохраняется, остаются сиботаксические группы молекулярных ассоциатов. Ассоциация происходит за счет ван-дер-ваальсовых сил притяжения между углеводородными цепями остатков карбоксильных кислот. Быстрое охлаждение приводит к немедленной рекристаллизации. Лишь длительное выдерживание (30 мин) при температурах, на несколько десятков градусов превышающих T_m приводит к распаду сиботаксических групп. Соответственно кристаллы в перегретых системах образуются очень медленно [6]. Поскольку действие лазерного излучения приводит к нагреву жиров и плавлению ТГ, термическое поведение образцов зависит от степени перегрева расплава по сравнению с T_m . В свином жире кристаллическая фаза в соответствии с данными ДСК сохраняется до 45°C. Быстрый и кратковременный локальный лазерный нагрев ЖС до 70°C не приводит к разрушению сиботаксических групп ТГ. Остаются области с неповрежденной кристаллической структурой, которые служат зародышами кристаллизации при последующем охлаждении. Поскольку образующаяся кристаллическая модификация будет соответствовать исходной, кривые плавления облученных и исходных образцов не отличаются.

В работе [10] методом рентгенофазового анализа было показано, что триглицериды ХМ и ЛПОП кристаллизуются именно в β' -модификации. В наших экспериментах, по-видимому, кристаллические фазы интактных ЖС и ЖЧ существуют также в β' -формах, так как наиболее устойчивая полиморфная β -форма образуется лишь в специфических условиях [6, 7]. Лазерная обработка ЖЧ до 50–70°C приводит к значительному перегреву расплава ТГ и, как следствие, к уменьшению размеров и разрушению сиботаксических групп. Заметное понижение T_{cr} с увеличением τ и T_{max} свидетельствует о возрастающем затруднении процесса образования зародышей кристаллической фазы. Есть основания полагать [6, 7, 11], что при быстром охлаждении перегретого ЖЧ образуется метастабильная кристаллическая α -модификация ТГ. При последующем нагреве α -форма переходит в более устойчивую β' -форму. Соответствующий экзотермический эффект отчетливо проявляется на термограммах облученных образцов. Возможность образования α -модификации ТГ при быстром охлаждении перегретых жидких ХМ и ЛПОП и последующего фазового $\alpha \rightarrow \beta'$ -перехода была доказана параллельным проведением ДСК и рентгенофазового анализа [10].

Уменьшение эндотермического теплового эффекта, связанного с плавлением жира, и увеличение экзотермического теплового эффекта, обусловленного полиморфным превращением кристаллической модификации ТГ, происходят одновремен-

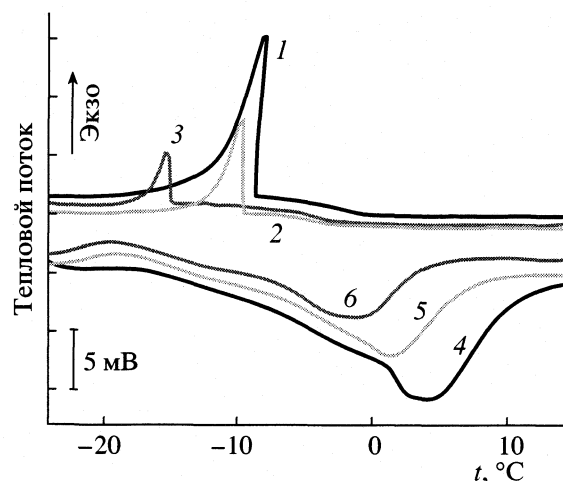


Рис. 3. Влияние лазерной обработки на фазовое поведение жировой ткани человека: 1–3 – при охлаждении; 4–6 – при последующем нагреве; интактные образцы (1, 4) и подвергнутые лазерной обработке при $t = 50^\circ\text{C}$, $\tau_{обл} = 90$ с (2, 5), $t = 70^\circ\text{C}$, $\tau_{обл} = 90$ с (3, 6).

но. Это свидетельствует о том, что кристаллизация идет в две полиморфные модификации. Заметим, что в гомогенном расплаве одновременное образование двух кристаллических модификаций практически невозможно. Объяснение кристаллизации ТГ в жировой ткани можно дать на основе морфологической структуры этой ткани. Наполненные ТГ жировые клетки (диаметр ~ 0.1 мм) организованы в группы – дольки. Дольки, в свою очередь, отделены друг от друга рыхлой соединительной тканью [21]. Таким образом, даже после плавления клеточных мембран и слияния жировых капель в ткани остаются области, разделенные физической границей. Эти области могут рассматриваться как квазинезависимые подсистемы с различной степенью разрушения структуры расплава. В этих подсистемах кристаллизация ТГ может осуществляться в разные модификации.

После полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \beta'$ следует плавление кристаллической фазы. Уменьшение T_m и Q_m с увеличением τ и T_{max} свидетельствует об уменьшении стабильности кристаллической фазы, полученной при охлаждении жировой ткани, подвергнутой лазерной обработке, что связано с увеличением доли ТГ, остающихся в жидком состоянии при переохлаждении.

Таким образом, умеренный лазерный нагрев позволяет разрушить молекулярные ассоциаты и приводит к значительной перестройке надмолекулярной структуры жировой ткани, не затрагивая внутримолекулярных связей составляющих жировой ткани. Дальнейшее увеличение интенсивности лазерного излучения может привести к перегреву ткани и стимуляции термохимических процессов, затрагивающих внутримолекулярную структуру.

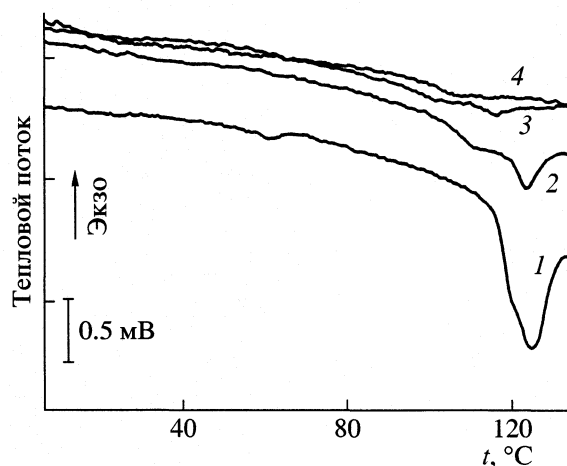


Рис. 4. Термическое поведение полипептидного компонента из интактного образца (1), из образцов после лазерной обработки при 50°C, 90 с (2), 50°C, 270 с (3), 70°C, 30 с (4).

Изменение состояния белка при лазерном воздействии. Соединительная ткань представляет сеть коллагеновых и эластиновых волокон, погруженных в гель. Твердый каркас этого геля составляют полисахаридные макромолекулы – гликозаминогликаны. Строго говоря, выделенный нами “протеиновый компонент” представляет смесь биополимеров–макромолекул коллагена, уложенных в фибриллы, аморфного эластина в каркасе так называемого “микрофибриллярного белка” (гликопротеина) и гликозаминогликанов [21].

Согласно современным представлениям, тепловая денатурация (или плавление) белков – кооперативный процесс и рассматривается как фазовый переход первого рода [12–15]. Заметим, что обезжиривание и обезвоживание образцов (удаление пластификаторов) приводит к уменьшению сегментальной подвижности полипептидных цепей и, как следствие, к увеличению наблюдаемой температуры денатурации (плавления) [13–15, 22–23].

Таблица 3. Термические характеристики протеинового компонента жировой ткани (в скобках – значения ΔH_d)

τ , с	$t_{\max}$, °C	t_d , °C	Q_d , Дж/г	X
Жировая ткань человека				
–	–	123 ± 1.5	(17 ± 1)	0
30	50	124	12	0.3
90	50	123.2	5.8	0.48
270	50	116.6	3.8	0.78
30	70	116 ± 1	1 ± 1	0.94
Жировая ткань свиньи				
–	–	124.8	(22)	0
30	70	116.5	7.5	0.56

На рис. 4 приведены результаты калориметрических исследований полипептидного компонента жировой ткани. Эндотермические эффекты с максимумами температуры пика $t_d = 66\text{--}69^\circ\text{C}$ и $\Delta H_d = 0.3$ Дж/г (10–15 Дж/г белка) в интактной жировой ткани (рис. 1) и с $t_d = 124^\circ\text{C}$, $\Delta H_d = 17$ Дж/г в обезжиренных образцах, полученных из интактной жировой ткани (рис. 4) соответствуют одному и тому же процессу.

Тепловой эффект процесса денатурации белков (Q_d) для протеинового компонента уменьшается после лазерной обработки исходной жировой ткани. Таким образом, лазерный нагрев жировой ткани приводит к денатурации белков. Доля денатурированного белка, рассчитанная как отношение $X = (\Delta H_d - Q_d)/\Delta H_d$ увеличивается с ростом τ при достижении 50°C . При достижении 70°C эндотермический эффект, связанный с плавлением белка, практически исчезает. Количественные данные приведены в табл. 3.

Важной особенностью кривых нагрева “протеинового компонента” из облученных образцов является наличие аномалии в виде скачка теплоемкости при 106°C . В работах [13–15] были тщательно проанализированы температурные зависимости теплоемкости нативных и денатурированных белков (в том числе, коллагена). Было отмечено, что наблюдаемая аномалия поведения характерна для денатурированного белка в состоянии статистического клубка и имеет все признаки, соответствующие процессу расстеклования аморфных синтетических полимеров. В случае интактных сухих белков стеклование в явном виде не проявляется. Что касается самой величины температуры стеклования t_g , то полученное нами значение (106°C) соответствует известным литературными данным для сухих коллагена, эластина и глобулярных белков [22, 23].

Обычный термический нагрев белков не может привести к денатурации белка в отдельной области системы. В образцах, подвергнутых лазерной обработке, калориметрические исследования показывают протекание процессов и расстеклования, и денатурации. Это свидетельствует о сосуществовании в образцах жировой ткани, обработанных лазерным излучением, областей с аморфной и кристаллической нативной структурой. Такой результат может дать только локальный лазерный нагрев.

Лазерная термохимия жировой ткани. Лазерное облучение биотканей длительностью свыше 60 с, приводящее к увеличению температур до $100\text{--}130^\circ\text{C}$, является режимом интенсивного воздействия. После облучения в таком режиме в ИК-спектре образцов наблюдается отчетливое изменение по сравнению с необлученными образцами относительных интенсивностей поглощения валентных C–H-колебаний (рис. 2, кривая 2).

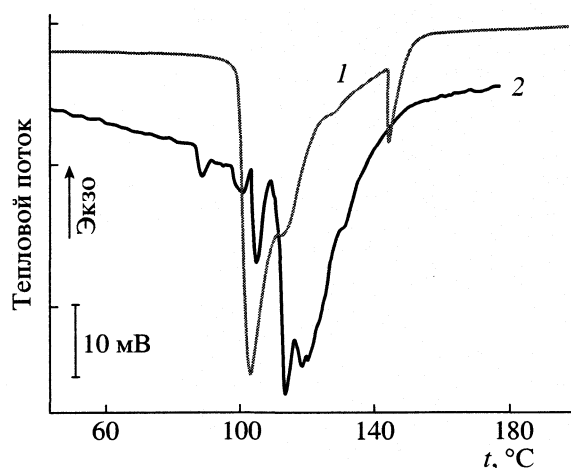


Рис. 5. Высокотемпературные превращения жировой ткани человека: 1 – в герметичных боксах, 2 – с доступом воздуха.

Это однозначно свидетельствует о перестройке углеводородного скелета компонентов жировой ткани. Следует отметить уменьшение относительной интенсивности пика с максимумом при 3005 см^{-1} и появление новых пиков при 1070 и 883 см^{-1} , наиболее вероятно относящихся к колебаниям эфирной и эпоксигрупп соответственно. Интенсивный лазерный нагрев открытых участков жировой ткани может привести к окислению двойной связи кислородом воздуха.

Высокотемпературные превращения жировой ткани человека были исследованы методом ДСК. Опыты проводились как в герметичных боксах, так и в боксах с доступом кислорода воздуха. Полученные термограммы представлены на рис. 5. После того, как температура превысит 85°C (в присутствии кислорода воздуха) или 100°C (в герметичных боксах) в жировой ткани начинают протекать эндотермические процессы деструкции. Хотя экзотермические процессы окисления в явной форме не проявляются, вид термограмм в герметичном и открытом боксах различен. Этот факт, а также снижение температуры деструкции в открытой системе указывают на то, что кислород участвует в реакциях ТГ. Тем не менее, ниже 80°C деструктивные процессы при быстром локальном нагреве не происходят.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-02-16263) и Фон-

да поддержки ведущих научных школ (код проекта № 00-15-96596).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laser Induced Interstitial Thermotherapy / Ed. by G. Müller, A. Roggan. Bellingham; Washington: SPIE Optical Engineering Press, 1995.
2. Chapman R. // Lasers Surg. Med. 1998. V. 22. P. 171.
3. Sobol E., Sviridov A., Omelchenko A., Bagratashvili V. // Biotech. Genetic Eng. Rev. 2000. V. 17. P. 553.
4. Johnson D.S., Cook W.R. // J. Semin. Cutan. Med. Surg. 1999. V. 18. № 2. P. 139.
5. Apfelberg D.B. // Clin. Plast. Surg. 1996. V. 23. № 4. P. 713.
6. Вережагин А.Г. Биохимия триглицеридов. М.: Наука, 1972.
7. Химия жиров / Под ред. Б.Н. Тютюнникова. М.: Колос, 1992. 448 с.
8. Garti N., Sato K. Crystallization and Polymorphism of Fats and Fatty Acids. N. Y.: Marcel Dekker, 1988.
9. Zeberg-Mikkelsen C.K., Stenby E.H. // Fluid Phase Equilibria. 1999. V. 162. P. 7.
10. Huang Ch.H., Li Sh. // Biochim. Biophys. Acta. 1999. V. 1422. P. 273.
11. Parks J.S., Atkinson D., Small D.M., Rudel L.L. // J. Biol. Chem. 1981. V. 256. № 24. P. 12992.
12. Privalov P.L. // Adv. Protein Chem. 1979. V. 33. P. 167.
13. Belopolskaya T.E., Tsereteli G.I., Grunina N.A., Vaveliok O.L. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2000. V. 62. P. 75.
14. Церетели Г.И., Белопольская Т.В., Мельник Т.Н. // Биофизика. 1997. Т. 42. № 1. С. 68.
15. Церетели Г.И., Белопольская Т.В., Мельник Т.Н. // Там же. 1997. Т. 43. № 3. С. 584.
16. Марри Р., Греннер Д., Мейес П., Родуэлл В. Биохимия человека. М.: Мир, 1993.
17. Древинг В.П., Калашиников Я.А. Правило фаз. М.: Изд-во МГУ, 1964. 454 с.
18. Bailey W.J. Polymer science and technology. N. Y., 1973.
19. Chen M., Irudayaraj J., McMahon D.J. // J. Dairy Sci. 1998. V. 81. № 11. P. 2791.
20. Wieliczka K., Weng S., Querry M.R. // Appl. Opt. 1989. V. 28. P. 1714.
21. Хэм А., Кормак Д. Гистология. Т. 2. М.: Мир, 1982.
22. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982.
23. Сочава И.В., Смирнова О.И. // Молекуляр. биология. 1993. Т. 27. № 3. С. 348.

ВЛИЯНИЕ pH НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ
БАКТЕРИАЛЬНОЙ β -ГАЛАКТОЗИДАЗЫ

© 2002 г. Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторак, Е. С. Чухрай

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

Поступила в редакцию 06.12.2001 г.

Исследована стабильность β -галактозидазы из *Escherichia coli* в интервале значений pH 5.8–8.5 при 52°C. Установлено, что экспериментально определяемая константа скорости инактивации имеет минимальное значение при pH 6.7–7.0. Показано, что pH-зависимость эффективной константы скорости инактивации удовлетворительно описывается в рамках кинетической схемы с участием трех форм фермента с различной степенью ионизации, одна из которых более стабильна. Сделан вывод, что присутствие в растворе катионов магния стабилизирует фермент в слабо щелочных растворах.

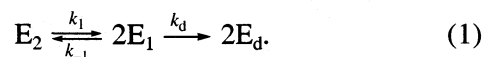
Проведенное нами ранее исследование процесса термоинактивации грибной β -галактозидазы из *Penicillium Canescens* [1] показало, что существует сравнительно узкий интервал pH, в котором фермент стабилен, причем оптимумы pH-стабильности и pH-активности не совпадают. Для объяснения асимметричности кривой, описывающей зависимость эффективной константы скорости инактивации фермента от pH, была предложена кинетическая схема, включающая промежуточные две стабильные и две нестабильные формы фермента с разной степенью ионизации. Моделирование на ВМ показало, что предложенная схема удовлетворительно описывает экспериментальные данные и позволяет определить из них величину pK групп, влияющих на термостабильность фермента. Поскольку воздействие pH и температуры на ферменты относится к существенным инактивирующим факторам, представляло интерес провести подобное исследование для других изоферментов β -галактозидазы, в частности бактериального фермента из *E. coli*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследована β -галактозидаза (КФ 3.3.1.23) из *Escherichia coli*. Препарат содержит 77% белка, его активность ($v_{\max}$) составляет 96 мкмоль/мин на 1 мг белка (определена спектрофотометрически по скорости гидролиза гликозидной связи в *o*-нитрофенил- β -D-галактопиранозиде в 0.1 М фосфатном буфере при pH 7.5 и температуре 20°C). Константа Михаэлиса 2.5×10^{-4} М. Оптимум активности фермента при pH 7.0–7.5. Термоинактивацию фермента проводили при 52°C и различных значениях pH. Мерой содержания активного фермента служила начальная скорость гидролиза *o*-нитрофенил- β -D-галактопиранозиды при комнатной температуре и насыщающей concentra-

ции субстрата. Результаты кинетического эксперимента обрабатывались в координатах уравнения первого порядка.

Кинетические кривые термоинактивации β -галактозидазы в координатах уравнения первого порядка при 52°C и различных pH приведены на рис. 1. Наличие точки излома при $t = \tau$ на кинетических кривых свидетельствует о диссоциативном механизме процесса термоинактивации [2]. Диссоциативная инактивация – процесс, при котором кинетически необратимому изменению ее продуктов предшествуют обратимые стадии диссоциации. β -Галактозидаза из *E. coli* – олигомерный фермент, каталитически активными формами которого являются тетрамеры и димеры (их наличие подтверждено прямыми физическими методами [3]). В условиях нашего эксперимента наблюдается распад димерного белка E_2 по кинетической схеме:



Здесь E_1 – мономерный белок, способный к обратной ренатурации, а E_d – продукт необратимого (в данных условиях) изменения E_1 (E_1 и E_d – неактивны). Белок E_d не способен к ассоциации с образованием функционально активного белкового комплекса E_2 . Положение точек излома и наклоны кривых в координатах кинетического уравнения первого порядка позволяют определить [2] три элементарные константы кинетической схемы (1): две константы скорости (k_1 , k_d) и одну константу равновесия $K_{\text{дис}} = k_1/k_{-1}$. Константу скорости диссоциации k_1 определяли из начального участка кинетических кривых (до точки излома), по наклону прямых после точки излома – эффективные константы скорости денатурации, связанные с k_d соотношением:

$$k_d = k_{\text{ef}}(v_0 + v_\tau)/2(v_0 - v_\tau),$$

где v_t – скорость реакции (активность фермента) при значении $t = \tau$. Полученные значения кинетических констант приведены в табл. 1. Как видно из данных табл. 1, все константы изменяются в зависимости от pH среды. На начальных участках кинетических кривых, представленных на рис. 1, нет достаточного количества экспериментальных точек, и положения точек излома недостоверны для кривых 1–5. Поэтому, хотя величина k_{ef} определяется достоверно, элементарные константы скорости диссоциации k_1 можно оценить лишь приблизительно. В связи с этим в дальнейшем в качестве меры нестабильности фермента будем рассматривать k_{ef} . Значения эффективных констант скорости инактивации β -галактозидазы при 52°C и различных значениях pH приведены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показало проведенное исследование, наибольшей стабильностью обладает фермент при pH 6.7–7.0. Скорость термоинактивации β -галактозидазы замедляется, если буферный раствор содержит ионы магния. Особенно сильно это влияние проявляется при значениях pH > 7. На рис. 2б приведены зависимости отношения k_{ef}/k_{min} от pH (k_{min} – эффективная константа скорости инактивации при pH 6.75). Для сравнения на рис. 2б приведена pH-зависимость активности β -галактозидазы. Как видно из рис. 2, при уменьшении pH среды от оптимального (6.75) до 5.8 эффективная константа скорости инактивации увеличивается на порядок. То же самое наблюдается при уменьшении pH до 8.0. Однако при наличии в растворе ионов магния увеличение pH до 8.0 приводит к увеличению k_{ef} по сравнению с оптимальным всего в 2 раза. Кроме того, при этом расширяется интервал pH стабильности: в присутствии катионов магния он практически совпадает с интервалом оптимума pH-активности данного фермента. Данные рис. 2 свидетельствуют, что изменение pH более сильно влияет на стабильность β -галактозидазы, чем на ее активность. Рассмотрим это более подробно. Известно, что ферменты в растворах присутствуют в различных ионных формах, распределение которых зависит от pH и констант ионизации отдельных ионогенных групп. Используя обычный подход Диксона–Михаэлиса [4], можно приближенно принять, что наиболее стабильна лишь одна ионная форма фермента. Тогда кинетическая схема, объясняющая появление pH-оптимума термостабильности фермента, приобретает вид:

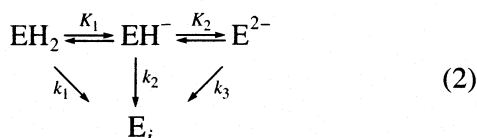


Таблица 1. Кинетические параметры термоинактивации β -галактозидазы из *E. coli* при 52°C

pH	$k_{ef} \times 10^4$, с ⁻¹	$k_1 \times 10^3$, с ⁻¹	$k_d \times 10^4$, с ⁻¹	$K_{дис} \times 10^3$, М
5.8	7.1	5.4	3.6	–
6.25	2.8	1.2	1.5	3.7
6.75	1.0	0.4	0.9	0.2
7.25	1.9	0.8	1.2	1.0
8.0	10.3	3.9	5.2	–

Таблица 2. Эффективные константы скорости ($k_{ef} \times 10^4$, с⁻¹) термоинактивации β -галактозидазы из *Escherichia coli* при 52°C и значениях pH от 5.5 до 8.5 в отсутствие (I) и в присутствии (II) катионов магния (0.01 М)

pH	I	II	pH	I	II	pH	I	II
5.5	11.6	8.9	6.5	1.7	0.7	7.5	3.3	0.9
5.8	7.1	5.2	6.75	1.0	0.7	7.75	6.0	–
6.0	4.0	3.2	7.0	1.2	1.0	8.0	10.3	1.3
6.25	2.8	1.2	7.25	1.9	–	8.5	–	2.3

В схеме (2) стабильной формой является частично ионизированная форма EH^- , K_1 и K_2 – константы равновесия ионизации; k_1 , k_2 и k_3 – константы скорости инактивации, характеризующие состояния EH_2 , EH^- и E^{2-} соответственно.

При равновесии между формами можно получить следующее выражение для эффективной кон-

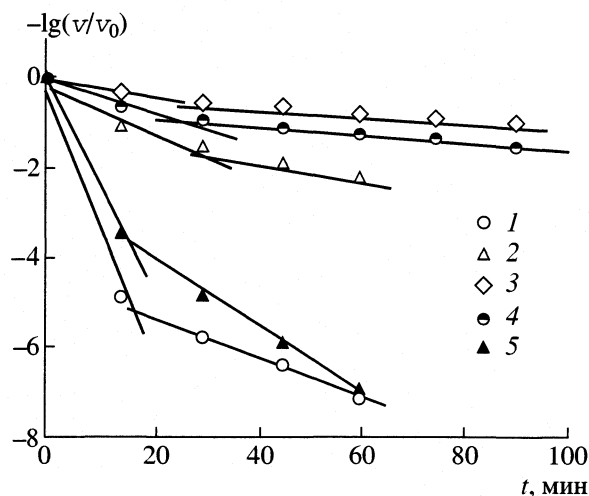


Рис. 1. Кинетические кривые термоинактивации β -галактозидазы в координатах уравнения первого порядка при 52°C и pH 5.8 (1), 6.25 (2), 6.75 (3), 7.25 (4) и 8.0 (5).

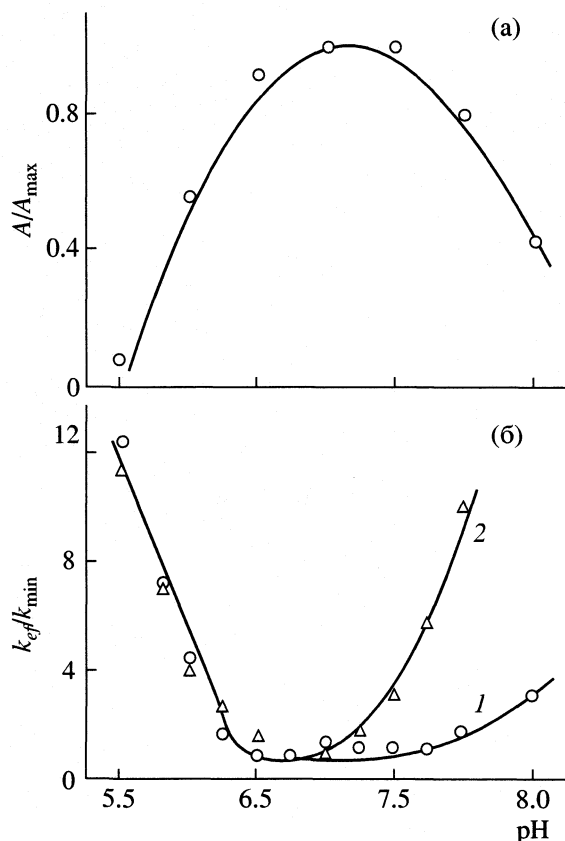


Рис. 2. Зависимости относительной активности β -галактозидазы (а) и эффективной константы скорости термоинактивации (б) от pH среды. Термоинактивацию проводили в присутствии катионов магния (1) и в их отсутствие (2).

станты скорости инактивации, вычисляемой из опытных данных:

$$k_{ef} = \frac{k_1[H^+]/K_1 + k_2 + k_3K_2/[H^+]}{1 + [H^+]/K_1 + K_2/[H^+]}. \quad (3)$$

Так как, согласно сделанному предположению, фермент в состоянии EH^- стабилен, то допу-

стимо принять $k_2 \approx 0$. Тогда из уравнения (3) можно получить следующие приближенные выражения для констант скорости инактивации в кислой и щелочной областях pH:

при $[H^+] \gg K_2$, $pH < pK_2$ (кислая область)

$$\frac{1}{k_i} = \frac{K_1}{k_1} \frac{1}{[H^+]} + \frac{1}{k_1} \quad (4)$$

(k_i увеличивается с ростом $[H^+]$),

при $[H^+] \ll K_1$, $pH > pK_1$ (щелочная область)

$$\frac{1}{k_i} = \frac{1}{k_3K_2} [H^+] + \frac{1}{k_3} \quad (5)$$

(k_i уменьшается с ростом $[H^+]$).

Таким образом, появляется возможность определения кинетических и равновесных параметров из экспериментально определяемых констант скорости инактивации фермента при разных pH. Экспериментальные результаты в координатах уравнений (4) и (5) представлены на рис. 3. Обработка экспериментальных зависимостей дала следующие значения для кинетических параметров процесса термоинактивации: $k_1 = 2.2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_3 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $pK_1 = 5.4$ и $pK_2 = 8.2$. Отношением угловых коэффициентов прямых (4) и (5) можно воспользоваться для уточнения величины pH, соответствующей минимальному значению k_i . Экстремум функции (5) соответствует значению:

$$pH_{\min} = [pK_1 + pK_2 + \lg(k_3/k_1)]/2.$$

Рассчитанное по этой формуле значение $pH_{\min}$ равно 6.8 и соответствует найденному на опыте оптимальному для стабильности значению pH (см. рис. 2). Найденные значения pK ионогенных групп соответствуют ионизации имидазольной группы в гистидине (кислотная ветвь) и концевой аминокислоты серина (основная ветвь).

Проведенное исследование показало, что присутствие в растворе ионов магния заметно повышает стабильность фермента, особенно в слабо-

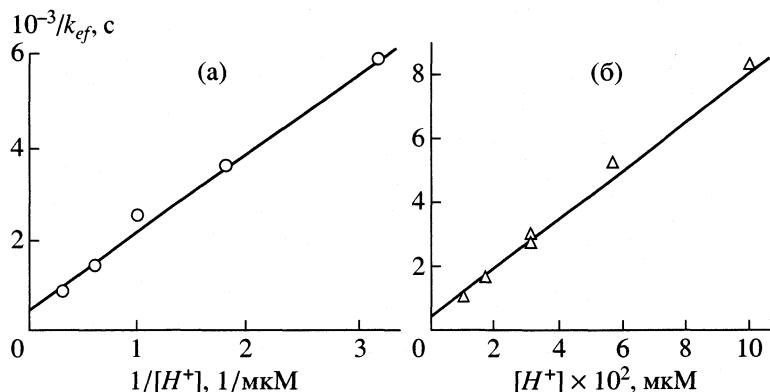


Рис. 3. Зависимости эффективной константы скорости инактивации β -галактозидазы от концентрации ионов водорода в координатах уравнений: а – (4), б – (5).

щелочной области. Влияет присутствие катионов магния и на активность фермента. Максимальная скорость в присутствии 0.01 ММg^{2+} возрастает более чем в 2 раза (от 96 до 215 мкмоль/мин на 1 мг белка), константа Михаэлиса при этом уменьшается от 2.5×10^{-4} до 1.6×10^{-4} М. Поскольку ионы магния входят в состав активного центра β -галактозидазы из *E. coli* [3], можно предположить, что их присутствие в буферном растворе препятствует вымыванию магния из активного центра, тем самым стабилизируя активный центр фермента.

Исследованные нами изоферменты β -галактозидазы (из *Escherichia coli* и *Penicillium Canescens*) – олигомерные белки, каталитически активными формами которых являются тетрамеры и димеры. Процессы их термоинактивации во многом схожи (происходят по диссоциативному механизму, зависят от температуры, pH и других парамет-

ров среды). Однако влияние параметров среды на закономерности процесса термоинактивации могут существенно различаться, что обнаружено нами на примере влияния pH.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-3244), за что авторы выражают свою благодарность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ташлицкий В.Н., Шишкин А.А., Атякишева Л.Ф., Полторак О.М. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 2568.
2. Полторак О.М., Чухрай Е.С. // Итоги науки и техники. Биотехнология. М.: ВИНТИ, 1986. Т. 5. С. 50–86.
3. Jacobson R.H., Zhany X.Y., Dubose R.F., Matthews B.W. // Nature. 1994. V. 369. P. 761.
4. Диксон М., Уэбб Э. Ферменты. М.: Мир, 1982. Т. 1.

КИНЕТИКА УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ИНАКТИВАЦИИ ПЕРОКСИДАЗЫ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2002 г. Е. Э. Гринцевич, Д. И. Метелица

Национальная академия наук Беларуси, Институт биоорганической химии, Минск

E-mail: metelitsa@iboch.bas-net.by

Поступила в редакцию 04.12.2001 г.

Кинетика инактивации пероксидазы хрена в 0.01 М фосфатно-цитратном буфере (рН 5.4) при воздействии высокочастотного ультразвука (2.64 МГц) с удельной мощностью 1 Вт/см² изучена при температурах 35.5–55.0°C и концентрациях 10–100 нМ и количественно охарактеризована эффективными константами скорости первого порядка: $k_{ин}$ (общая инаktivация), $k_{ин}^*$ (термоинаktivация) и $k_{ин}^{уз}$ (ультразвуковая инаktivация). Показано, что все три константы зависят от температуры и рН, величина $k_{ин}$ мало меняется, а $k_{ин}^*$ сильно снижается с увеличением концентрации пероксидазы от 10 до 100 нМ. Установлено, что антиоксиданты – поли(2-аминодисульфид-4-нитрофенол) и поли(дисульфид галловой кислоты) – существенно снижают УЗ-инаktivацию пероксидазы и в микромолярных концентрациях останавливают ее полностью при 45°C, подтверждая превалирующую роль свободных радикалов $HO\cdot$ и $HO_2\cdot$, генерируемых при УЗ-кавитации, в инаktivации фермента. Оба полидисульфида замещенных фенолов снижают также величину $k_{ин}^*$ при 45°C.

Широкое применение ультразвука (УЗ) в физиологии, диагностике, терапии и биотехнологии обусловило необходимость изучения его действия на биологически важные объекты на молекулярном уровне [1–3]. Среди огромного числа работ в этом направлении подавляющее большинство носит описательный характер. Как правило, констатируется, что под действием УЗ происходит инаktivация белков и ферментов [2, 3]. Критический анализ данных по УЗ-деградации биополимеров в водных растворах позволяет определить необходимые условия их инаktivации: во-первых, реализацию кавитации в растворе под действием УЗ; во-вторых, разбавление растворов ферментов (белков), так как при их концентрировании УЗ-инаktivация часто не наблюдается или ее скорости довольно низки [2, 4]; в-третьих, наличие в растворе воздуха или кислорода, так как без воздуха или в атмосфере инертных газов многие белки устойчивы к УЗ-воздействию; и в четвертых, необходимы образование в кавитационном поле и переход в объем растворителя активных радикалов $HO\cdot$, $HO_2\cdot$, $O_2\cdot^-$, атомов $H\cdot$ или радикалов добавленных органических соразработителей – CCl_4 , $CHCl_3$ и др. [2–4]. До настоящего времени при изучении УЗ-деградации белков и ферментов мало внимания уделялось количественной оценке вклада в инаktivацию этих объектов активных радикалов, с одной стороны, и энергии реорганизации среды и роли звукокапиллярных

эффектов в кинетике инаktivации и денатурации белков, с другой. Нельзя исключать также влияние других факторов, имеющих место в зоне кавитации, на инаktivацию биополимеров в водных растворах.

В нашей лаборатории проводятся систематические кинетические исследования УЗ-инаktivации пероксидазы хрена [5], тиреоид-пероксидазы человека [6], глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы и уреазы [7, 8] в связи с большой практической важностью перечисленных объектов в медицине и иммунобиотехнологии, в частности, в иммуноферментном анализе многих антигенов, когда среды подвергаются интенсивному озвучиванию. Пероксидазы, содержащие железопропорфирин IX (гем) в качестве протетической группы, вызывают особый интерес, так как при озвучивании гемсодержащих белков зарегистрированы изменения их спектральных свойств [9, 10] и не исключается возможность потери гема при УЗ-инаktivации. В некоторых работах без особых оснований утверждается, что главную роль в УЗ-инаktivации пероксидаз играют “механические эффекты” кавитации, а УЗ-инаktivация таких гембелков как каталаза вообще не происходит при обработке их растворов низкочастотным ультразвуком (20–25 кГц) [10 и ссылки в этой работе].

В работе [5] нами изучена инаktivация пероксидазы хрена в буферных растворах при воздействии на них ультразвука (27 кГц) с удельной

мощностью 20–60 Вт/см² при температурах 36–50°C и охарактеризована эффективными константами скорости УЗ-инактивации $k_{ин}^{УЗ}$, которые зависят от удельной мощности УЗ, концентрации пероксидазы, pH и температуры озвучиваемых растворов. Ловушки радикалов HO· – маннитол и диметилформамид (ДМФ) существенно тормозят УЗ-инактивацию пероксидазы при 36°C, а микромолярные концентрации полидисульфидов замещенных фенолов – поли(2-аминодисульфид-4-нитрофенол) (I) и поли(дисульфид галловой кислоты) (II) – практически полностью подавляют УЗ-инактивацию пероксидазы после озвучивания растворов фермента при pH 5.2, мощности УЗ 60 Вт/см² в течение более чем 1 ч [5]. Полученные нами данные однозначно подтверждают превалирующую роль свободных радикалов в УЗ-инактивации пероксидазы [5], глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы и уреазы [7, 8] при воздействии на их растворы ультразвука (27 кГц).

Цель данной работы – кинетическое исследование инактивации пероксидазы хрена в буферных растворах при их обработке ультразвуком (2.64 МГц) с постоянной удельной мощностью (1 Вт/см²) и защита фермента от УЗ-инактивации в этих условиях полидисульфидами замещенных фенолов, которые известны как эффективные антиоксиданты в биохимических системах [5–8, 11–13]. Выбор частоты 2.64 МГц и мощности 1.0 Вт/см² обусловлен широким использованием УЗ с этими параметрами в терапии, с одной стороны, и необходимостью сравнения УЗ-инактивации пероксидазы при воздействии низко- и высокочастотного ультразвука на ее растворы, с другой стороны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Использовали кислую изоформу пероксидазы хрена (КФ 1.11.1.7) марки А с оптическим показателем чистоты RZ, равным 2.4 или 2.5, производства НПО “Биолар” (“Олайн”, Латвия). Концентрацию пероксидазы определяли спектрофотометрически, используя молярный коэффициент поглощения в максимуме полосы (403 нм), равный 102000 М⁻¹ см⁻¹ [14]. В качестве окислителя применяли разбавленный пергидроль (“Реахим”, Россия), определяя концентрацию H₂O₂ спектрофотометрически с использованием молярного коэффициента поглощения ϵ (230 нм), равного 72.1 М⁻¹ см⁻¹ [15]. В качестве восстанавливающего субстрата пероксидазы применяли гваякол марки “ч” Ереванского завода химреактивов (Армения) без дополнительной очистки. Все остальные реактивы были производства “Реахим”, Россия.

Ингибиторы (антиоксиданты). В качестве одного из потенциальных протекторов пероксида-

зы от ее УЗ-инактивации использовали II со средней молекулярной массой ~1760 Да и семью-восемью мономерными звеньями [HOOC–C₆(OH)₃–S–S–]. Антиоксидант II был синтезирован по методике [13] и характеризовался двумя максимумами поглощения в водном растворе: ϵ_1 (212 нм) = 295107 М⁻¹ см⁻¹ и ϵ_2 (261 нм) = 82937 М⁻¹ см⁻¹ [16, 6]. Использовали также антиоксидант I со средней молекулярной массой ~1400 Да и ~7 мономерными звеньями, синтезированный по методике [17]. Концентрацию I в водных растворах определяли спектрофотометрически, используя коэффициент молярного поглощения ϵ (312.4 нм) = 35000 М⁻¹ см⁻¹ [18]. Полидисульфиды замещенных фенолов были любезно предоставлены нам Ю.П. Лосевым (БГУ, Минск).

Ультразвуковая обработка растворов пероксидазы. Для озвучивания растворенной пероксидазы использовали аппарат для ультразвуковой терапии УЗТ–3.01Ф производства завода “ЭМА” (Москва, Россия). Использовали излучатель УЗ с пьезокерамическим преобразователем и частотой 2.64 МГц с эффективной площадью излучения 2.28 см² (ИУТ 2.64–2.02 Ф). Удельная мощность УЗ составляла 1 Вт/см². Озвучивание растворов проводили при разных температурах в непрерывном режиме в течение 1–2 ч.

Растворы пероксидазы в 0.01 М фосфатно-цитратном буфере с разными значениями pH объемом, как правило, 30 мл озвучивали в стеклянном цилиндре высотой 7.5 см, диаметром 3.2 см, с высотой столба жидкости 4.5 см. Волновод погружали в раствор так, что расстояние между его торцом и дном цилиндра составляло 3 см. Озвучивание проводили в течение 13–120 мин при температурах 35.5–55.0°C. Озвучиваемый в цилиндре раствор тщательно термостатировали с точностью ± 0.5 К. Как правило, концентрация пероксидазы составляла 10 нМ. Для определения остаточной активности пероксидазы (А) по ходу озвучивания отбирали аликвоты объемом 50–300 мкл в зависимости от условий эксперимента.

Определение начальной (А₀) и остаточной (А) активности пероксидазы проводили при температуре инактивации фермента спектрофотометрически на приборе КФК.3 (Россия) с термостатируемым кюветным отделением и цифровой индикацией оптической плотности. Для определения А и А₀ окисляли гваякол (4.6–22.0 мМ) пероксидом водорода (0.28 мМ) в среде фосфатно-цитратном буфере с заданными значениями pH. Реакцию начинали добавлением H₂O₂ через 25 с после внесения аликвот озвученного раствора в реакционные смеси. Реакцию вели 60–90 с, регистрируя светопоглощение продукта окисления гваякола при 470 нм. По линейным участкам кинетических кривых увеличения оптической плотности реак-

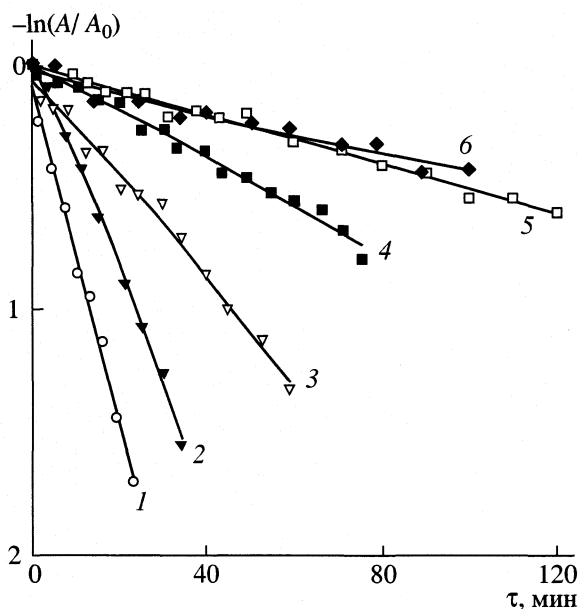


Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых падения активности пероксидазы (10 нМ) при 40°C и озвучивании (2.64 МГц, 1 Вт/см²) ее раствора при разных значениях pH фосфатно-цитратного буфера: 1 – 4.1, 2 – 4.3, 3 – 4.5, 4 – 5.0, 5 – 5.4, 6 – 6.2.

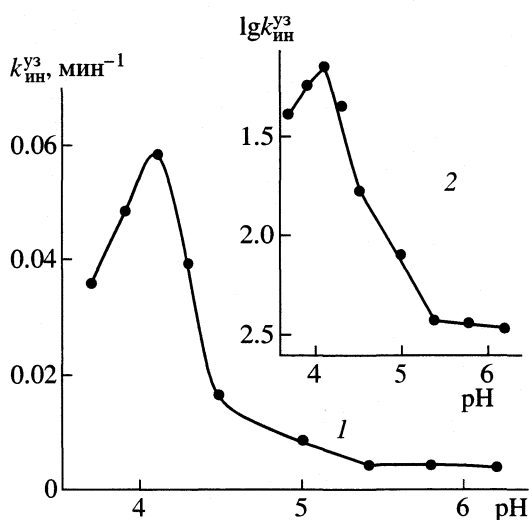


Рис. 2. Зависимость эффективных констант скорости инактивации растворенной пероксидазы (10 нМ) при ее озвучивании (2.64 МГц, 1 Вт/см²) от величины pH ее анаморфоза.

ционных растворов во времени, рассчитывали начальные скорости реакции, используя коэффициент молярного поглощения продукта окисления гваякола, равный 26600 М⁻¹ см⁻¹ [19].

Количественная характеристика инактивации пероксидазы при ее озвучивании в водных растворах. Суммарную (ультразвуковую и температурную) инактивацию пероксидазы характери-

зовали эффективной константой скорости первого порядка ($k_{ин}^*$, мин⁻¹), которую определяли из полулогарифмических анаморфоз зависимостей A/A_0 от времени озвучивания растворов фермента в определенных условиях при заданной температуре. Термическую инактивацию пероксидазы характеризовали эффективными константами скорости первого порядка ($k_{ин}^{y3}$, мин⁻¹), которые определяли из полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых изменения величин A/A_0 при термоинактивации фермента. Эффективные константы скорости УЗ-инактивации $k_{ин}^{y3}$ вычисляли как разность суммарной ($k_{ин}$) и температурной ($k_{ин}^*$) констант скорости инактивации фермента: $k_{ин}^{y3} = k_{ин} - k_{ин}^*$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетические закономерности инактивации пероксидазы УЗ-кавитацией (2.64 МГц, 1 Вт/см²). На рис. 1 показаны полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых инактивации пероксидазы под действием УЗ. Как видно, во всех случаях уравнение первого порядка описывает процесс инактивации до значительных глубин трансформации фермента, т.е. при всех pH инактивация может быть количественно охарактеризована константами скорости $k_{ин}$. На рис. 2 представлена зависимость эффективных констант скорости инактивации растворенной пероксидазы при 40°C от pH среды: максимальная скорость инактивации наблюдается при pH ≈ 4.1, а увеличение или снижение pH приводит к уменьшению величины $k_{ин}^{y3}$, которая и при pH ≥ 5.3 сохраняет тенденцию к монотонному снижению, однако, ее изменения не столь велики. Логарифмическое преобразование зависимости 1 показывает, что она состоит из нескольких прямолинейных участков, т.е. в определенных интервалах pH величина $k_{ин}^{y3}$ возрастает прямо пропорционально концентрации ионов H⁺ в среде.

Ключевую роль в пероксидазной активности играет гистидин His – один из аксиальных лигандов гемового железа [20, 21]. Статистика свидетельствует, что в белках значение pK_a His меняется в пределах 5.6–7.0 [22], а pK_a имидазола, азот которого координирован с гемовым железом, равно 6.04 [23]. Дистальную область гема в пероксидазе координирует аминокислотная последовательность Phe-His-Asp-Cys-Phe-Val [21], в которой кроме His содержатся два остатка фенилаланина и остаток цистеина: каждый из них легко реагирует с радикалами HO· с константами скорости, равными 4.6 × 10⁹, 6.5 × 10⁹ и 1.4 × 10¹⁰ М⁻¹ с⁻¹ для His, Phe и Cys соответственно [24]. Таким обра-

зом, радикалы $\text{HO}^\cdot$, образующиеся в поле УЗ-кавитации, с высокими скоростями атакуют функционально важные аминокислотные остатки активного центра пероксидазы при $\text{pH} < 5$, когда они частично протонированы, как следует из приведенных значений pK_a [22, 23]: His (1.80, 6.04, 9.33), Asp (1.99, 3.90, 9.90), Cys (1.92, 8.37, 10.70), Phe (2.20, 9.31).

Скорость УЗ-инактивации ферментов существенно зависит от их концентрации в растворе [4–8] и увеличивается с разбавлением белков. На рис. 3 показаны зависимости констант скорости инактивации от концентрации пероксидазы. Как видно, значения $k_{\text{ин}}$ меняются в пределах $(8.63\text{--}9.59) \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, в то время как величина $k_{\text{ин}}^*$ сильно снижается с ростом концентрации пероксидазы, что согласуется с поведением многих других ферментов при их термоинактивации в растворах [25]. Малые изменения $k_{\text{ин}}$ при воздействии ультразвука (2.64 МГц) на растворы пероксидазы в фосфатно-цитратном буфере (pH 5.4) при 45°C объясняются полным разрушением ассоциатов фермента в этих условиях. В работе [5] показано, что при обработке растворов пероксидазы в среде 0.01 М ацетатного буфера (pH 5.2) ультразвуком (27 кГц, 60 Вт/см²) при 36°C значение $k_{\text{ин}}$ снижается с увеличением концентрации пероксидазы до 50 нМ, т.е. в указанных условиях озвучивания ассоциаты пероксидазы частично или полностью сохраняются, как и при термоинактивации фермента в фосфатно-цитратном буфере (pH 5.4) при 45°C (см. рис. 3. зависимость 2). Таким образом, повышение частоты УЗ до 2.64 МГц и температуры от 36 до 45°C приводит к разрушению ассоциатов пероксидазы и, как следствие, к одинаковой скорости инактивации фермента высокочастотным ультразвуком при его разных концентрациях в буферном растворе.

На рис. 4 в координатах Аррениуса показана зависимость $k_{\text{ин}}^{\text{УЗ}}$ от температуры при обработке растворов пероксидазы (10 нМ, pH 5.4) ультразвуком (2.64 МГц, 1 Вт/см²). При 45°C наблюдается излом зависимости: температурному ходу $k_{\text{ин}}^{\text{УЗ}}$ выше точки излома соответствует энергия активации $E_a = 184.3 \text{ кДж/моль}$, а ниже точки излома – 56.0 кДж/моль , т.е. выше 45°C энергия активации процесса увеличивается в 3.3 раза. Частота УЗ и среда озвучивания сильно влияют на значения E_a процесса потери каталитической активности фермента: при обработке растворов пероксидазы (10 нМ) в среде 0.01 М фосфатного буфера (pH 7.4) ультразвуком (27 кГц, 60 Вт/см²) процесс характеризовался $E_a = 39.3 \text{ кДж/моль}$ [5]. Приведенные выше величины E_a для процессов УЗ-инактивации ПХ существенно меньше активационных

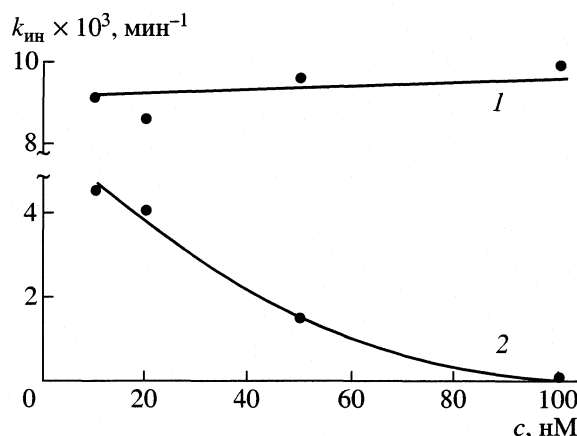


Рис. 3. Зависимости эффективных констант скорости $k_{\text{ин}}$ при озвучивании (45°C , 2.64 МГц, 1 Вт/см²) растворов пероксидазы (RZ 2.4) (1) и констант скорости термоинактивации фермента $k_{\text{ин}}^*$ при 45°C (2) от его концентрации (c) при pH 5.4.

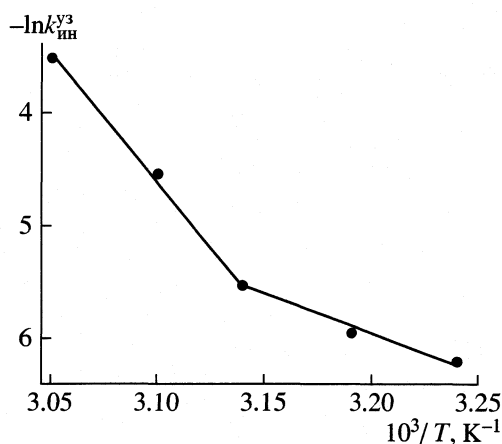


Рис. 4. Зависимость эффективных констант скорости $k_{\text{ин}}^{\text{УЗ}}$ инактивации пероксидазы (10 нМ) от температуры в координатах Аррениуса при озвучивании (2.64 МГц, 1 Вт/см²) ее раствора (pH 5.4).

барьеров термоинактивации пероксидазы, которые в зависимости от среды и других условий меняются в пределах 200–260 кДж/моль [25]. Авторы отдают себе полный отчет в эффективном характере энергетических параметров инактивации пероксидазы при термическом и ультразвуковом воздействии на ее растворы, так как они отражают кооперативные процессы структурных изменений фермента, однако, из совокупности всех кинетических данных, полученных в этой работе и ранее [5–8], следует, что УЗ-инактивация ферментов характеризуется меньшими величинами E_a , чем их термическая инактивация, и инициируется другими факторами.

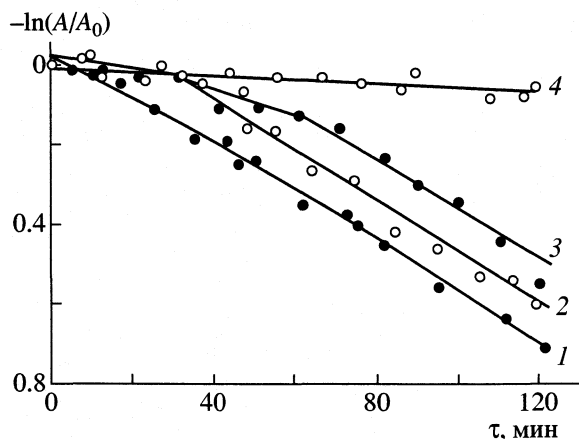


Рис. 5. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых падения каталитической активности пероксидазы (10 нМ) в окислении гваякола при озвучивании раствора (рН 5.4 45°C, 2.64 МГц, 1 Вт/см²) без протектора (1) и в присутствии 0.5 (2), 0.75 (3) и 1.0 мкМ I (4).

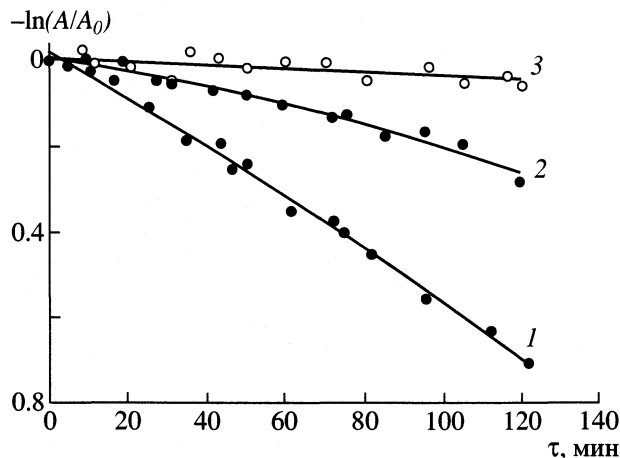


Рис. 6. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых падения каталитической активности пероксидазы (10 нМ) в окислении гваякола при озвучивании раствора (рН 5.4, 45°C, 2.64 МГц, 1 Вт/см²) без протектора (1) и в присутствии 0.68 (2) и 1.37 мкМ II (3).

Подавление УЗ-инактивации пероксидазы полидисульфидами замещенных фенолов. В поле УЗ-кавитации образуются свободные радикалы $\text{HO}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$, $\text{O}_2^\bullet$ и атом $\text{H}^\bullet$, который в присутствии O_2 превращается в радикал $\text{HO}_2^\bullet$ с константой скорости $\sim 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [24]. Высокая реакционная способность радикалов $\text{HO}^\bullet$ подтверждена величинами констант скорости их взаимодействия с функционально важными аминокислотными остатками активного центра пероксидазы (см. выше). С пероксидазой могут реагировать также супероксидный анион $\text{O}_2^{\bullet-}$ и радикал $\text{HO}_2^\bullet$ с констан-

тами скорости 1.6×10^6 и $2.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [24]. Таким образом, главными активными радикалами, атакующими пероксидазу в поле УЗ-кавитации, являются $\text{HO}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$ и $\text{O}_2^{\bullet-}$ при рН > 4.5, так как в кислых средах супероксидный анион протонирован: $\text{pK}_a(\text{HO}_2^\bullet) = 4.5$.

Эффективные антиоксиданты нового поколения – полидисульфиды замещенных фенолов [11–13] уже были использованы нами для защиты пероксидазы хрена [5], тиреоид пероксидазы человека [6] и уреазы [8] от инактивирующего воздействия ультразвука (27 кГц, 60 Вт/см²) на их растворы. В данной работе два полимерных антиоксиданта I (рис. 5) и II (рис. 6) использованы для торможения УЗ-инактивации пероксидазы при обработке ее растворов в фосфатно-цитратном буфере (рН 5.4) ультразвуком (2.64 МГц, 1 Вт/см²). Из рис. 5 видно, что 0.5 мкМ раствор I сильно снижает скорость инактивации пероксидазы в течение 30 мин озвучивания раствора, но после израсходования антиоксиданта процесс инактивации пероксидазы продолжается со скоростью, практически равной ее величине в отсутствие антиоксиданта (ср. зависимости 1 и 2). Увеличение концентрации I предохраняет пероксидазу от инактивации около 60 мин, а 1 мкМ останавливает инактивацию фермента в течение 2 ч озвучивания ее раствора.

Аналогичным образом действует антиоксидант II, который в концентрации 1.37 мкМ практически останавливает инактивацию 10 нМ пероксидазы при озвучивании ее раствора (45°C, 2.64 МГц, 1 Вт/см²) (рис. 6). Таким образом, известные ингибиторы радикальных биохимических процессов – полидисульфиды замещенных фенолов [11–13] – могут снижать скорость инактивации озвучиваемого фермента в растворе или полностью останавливать инактивацию белка в течение 1–2 ч непрерывного воздействия на раствор ультразвука (2.64 МГц, 1 Вт/см²). Совокупность экспериментальных данных, полученных в этой работе и ранее [5–8], однозначно подтверждает превалирующую роль свободных радикалов в инактивации пероксидазы в буферных растворах при их обработке как низко- [5], так и высокочастотным ультразвуком в сопоставимых условиях.

В табл. 1 приведены для сравнения константы скорости инактивации пероксидазы при 45°C и озвучивании ее раствора. Из табл. 1 следует, что в отсутствие антиоксидантов УЗ-составляющая инактивации при 45°C равна 65%. В присутствии I ее доля уменьшается до 41 и 20%, а в присутствии II – до 17% и до нуля, т.е. полидисульфиды замещенных фенолов могут полностью предотвращать УЗ-инактивацию пероксидазы. Важно отметить, что I в меньшей степени, а II в большей – снижают также скорость термоинактивации. Ингибирован-

ние термической инактивации пероксидазы обоими полидисульфидами фенолов (табл. 1) объясняется комплексобразованием ингибитора с пероксидазой при соотношении их концентраций ~ 100 . Оба ингибитора являются полиэлектролитами и эффективно взаимодействуют с пероксидазой – белком-амфолитом [18]. Комплексобразование II с альбуминами детально изучено в нашей лаборатории методами разностной спектрофотометрии и тушения флуоресценции. Показано, что ассоциация II с белками характеризуется высокими величинами K_a , $\approx 10^6 \text{ M}^{-1}$ [26].

Из табл. 1 следует, что невалентные комплексы пероксидаза–фенольный ингибитор частично стабилизируют фермент и предохраняют его не только от УЗ-, но и от термической инактивации. Однако механизмы протектирующего действия фенолов в обоих случаях различны: при УЗ-инактивации полифенолы являются ловушками свободных радикалов, инициирующих ее, а при термической инактивации – комплексобразователями, повышающими устойчивость каталитически активной конформации пероксидазы. Следует отметить, что при $\text{pH} > 7$ полидисульфиды фенолов окисляются молекулярным кислородом и снижают термическую устойчивость таких ферментов как каталаза [16, 18], т.е. стабилизирующее действие полимерных замещенных фенолов в значительной степени определяется величиной pH среды. При $\text{pH} > 7$ эффективными стабилизаторами пероксидазы [5] и каталазы [16] являются не сами полидисульфиды фенолов, а их невалентные комплексы с альбуминами.

Таким образом, полифенольные антиоксиданты существенно замедляют или даже останавливают полностью УЗ-инактивацию пероксидазы, инициированную кавитацией при воздействии на растворы фермента ультразвука (2.64 МГц, 60 Вт/см²), так же как при обработке ультразвуком (27 кГц, 60 Вт/см²) [5]. Важно сравнить константы скорости инактивации пероксидазы при воздействии на ее растворы высоко- и низкочастотного ультразвука в аналогичных условиях. Такое сопоставление приведено в табл. 2, из которой следует, что суммарная константа скорости инактивации при обработке раствора высокочастотным ультразвуком в 1.38 раза, а и $k_{\text{ин}}^{* \text{УЗ}}$ – в 1.72 раза выше. Доля УЗ-составляющей в суммарной инактивации пероксидазы также выше в первом случае. Большого различия констант скорости инактивации в обоих случаях не наблюдается, так как увеличение частоты в первом случае при малой удельной мощности ультразвука 1 Вт/см² в значительной степени компенсируется высокой мощностью УЗ (60 Вт/см²) при частоте 27 кГц во втором случае.

Таблица 1. Константы скорости инактивации ($k_{\text{ин}} \times 10^3, \text{ мин}^{-1}$) пероксидазы (10 нМ) при 45°C и озвучивании (2.64 МГц, 1 Вт/см²) раствора фермента в 0.01 М цитратно-фосфатном буфере (pH 5.4) при различных концентрациях антиоксиданта c_a , мкМ

c_a , мкМ	$k_{\text{ин}}$	$k_{\text{ин}}^*$	$k_{\text{ин}}^{\text{УЗ}}$
0	5.99	2.04	3.95
В присутствии I			
0.75	2.36	1.38	0.98
1.00	0.66	0.52	0.14
В присутствии II			
0.68	1.99	1.66	0.33
1.37	0.50	1.42	–

Таблица 2. Константы скорости инактивации ($k_{\text{ин}} \times 10^3, \text{ мин}^{-1}$) пероксидазы (10 нМ) при 45°C в 0.01 М фосфат-цитратном буфере (pH 5.4) при обработке растворов (30 мл) ультразвуком

f , кГц	P , Вт/см ²	$k_{\text{ин}}$	$k_{\text{ин}}^*$	$k_{\text{ин}}^{\text{УЗ}}$	α , %
2640	1	6.00	2.04	3.96	66
27	60	4.34	2.04	2.30	52

Обозначения: f и P – частота и удельная мощность ультразвука, α – степень УЗ-инактивации.

Кавитация реализуется в обоих случаях, а образующиеся в ее поле активные радикалы инициируют инактивацию пероксидазы, количественные параметры которой меняются в пределах одного порядка ($\sim 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$). Одинаковая природа инактивации в обоих случаях предопределила эффективное действие полифенольных антиоксидантов на фермент, предохраняя его от деструктивного влияния ультразвука. В общей инактивации пероксидазы при 45°C в озвучиваемом буферном растворе (pH 5.4) доля УЗ-составляющей больше половины (52–66%). Наша дальнейшая задача состоит в количественной характеристике относительного вклада различных механизмов (деструкции свободными радикалами, звукокапиллярных эффектов, механико-акустических воздействий) в ультразвуковую инактивацию разных по природе ферментов – мономерного гликопротеина (пероксидазы), димерного белка (глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы), тетрамерной каталазы и гомогексамерной уреазы.

Авторы выражают благодарность Ю.П. Лосеву (Химический факультет БГУ, Минск) за предоставление полидисульфидов замещенных фенолов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке ИНТАС (Брюссель, Бельгия) по проекту

№ 99-1768 и Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь по проекту № БН-00-259.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маргулис М.А.* Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях. М.: Высш. школа, 1984. 272 с.
2. *Riesz P., Kondo T.* // *Free Rad. Biol. Med.* 1992. V. 13. № 3. P. 247.
3. *Margulis M.A.* Sonochemistry and Cavitation. Luxemburg: Gordon and Breach, 1995.
4. *Клибанов А.М., Мартинек К., Березин И.В.* // *Биохимия.* 1974. Т. 39. № 4. С. 878.
5. *Гринцевич Е.Э., Адзерихо И.Э., Мрочек А.Р., Метелица Д.И.* // *Биохимия.* 2001. Т. 66. № 7. С. 913.
6. *Гринцевич Е.Э., Сурвило Л.И., Киселева Е.П., Метелица Д.И.* // *Прикл. биохим. и микробиол.* 2001. Т. 6. № 6. С. 1038.
7. *Пучкаев А.В., Тарун Е.И., Адзерихо И.Э. и др.* // *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2000. № 4. С. 70.
8. *Тарун Е.И., Лосев Ю.П., Метелица Д.И.* // *Прикл. биохим. и микробиол.* В печати.
9. *Barteri M., Fioroni M., Gaudiano M.C.* // *Biochim. Biophys. Acta.* 1996. V. 1296. P. 55.
10. *Gebicka L., Gebicki J.L.* // *J. Enzyme Inhibition.* 1997. V. 12. № 2. P. 133.
11. *Карасева Е.И., Лосев Ю.П., Метелица Д.И.* // *Биохимия.* 1997. Т. 62. № 10. С. 1255.
12. *Карасева Е.И., Никифорова Т.В., Лосев Ю.П., Метелица Д.И.* // *Биоорг. химия.* 1999. Т. 25. № 9. С. 665.
13. *Лосев Ю.П., Лосев В.И., Федулов А.С. и др.* А. с. 1452087 СССР // Б. И. 1989. № 4. С. 3. МКИ 4С 08 G 75/14, А61 К 31/795.
14. *Метелица Д.И., Савенкова М.И., Курченко В.П.* // *Прикл. биохим. и микробиол.* 1987. Т. 23. № 1. С. 116.
15. *Справочник химика* / Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1967. Т. 4. С. 919.
16. *Еремин А.Н., Лосев Ю.П., Метелица Д.И.* // *Биохимия.* 2000. Т. 65. № 2. С. 298.
17. *Карасева Е.И., Лосев Ю.П., Метелица Д.И.* // *Там же.* 2001. Т. 66. № 6. С. 751.
18. *Еремин А.Н.* // *Прикл. биохим. и микробиол.* 2000. Т. 36. № 4. С. 449.
19. *Divi R.L., Doerge D.R.* // *Biochemistry.* 1994. V. 33. P. 9668.
20. *Метелица Д.И.* Моделирование окислительно-восстановительных ферментов. Минск: Наука и техника, 1984. 293 с.
21. *Газарян И.Г.* Итоги науки и техники. Биотехнология. Т. 36. Биотехнология пероксидаз растений и грибов / Под ред. А.М. Егорова. М.: ВИНТИ, 1992. С. 4–53.
22. *Полторах О.М., Чухрай Е.С.* Физико-химические основы ферментативного катализа. М.: Высш. школа, 1971. С. 72–76.
23. *Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К.* Справочник биохимика. М.: Мир, 1991. С. 11–37.
24. *Пикаев А.К., Кабакчи С.А.* Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. Справочник. М.: Энергоиздат, 1982. 201 с.
25. *Метелица Д.И., Еремин А.Н.* // *Успехи химии.* 1987. Т. 56. № 11. С. 1921.
26. *Русь О.Б., Пучкаев А.В., Иванов А.И., Метелица Д.И.* // *Прикл. биохим. и микробиол.* 2000. Т. 36. № 1. С. 44.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.1:536.422

ОБ АНОМАЛЬНОМ ХАРАКТЕРЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ АММИАКА

© 2002 г. Б. А. Мосиенко

Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья, Новосибирск

Поступила в редакцию 15.08.2001 г.

Принято допущение о двухступенчатом фазовом переходе любого вещества из твердого состояния в газообразное при сублимации. Показано, что экспериментальная кривая сублимации аммиака с позиций существующих представлений не удовлетворяет уравнению Клапейрона–Клаузиуса, но в рамках принятого допущения она может быть проинтерпретирована в согласии с этим уравнением.

В предыдущих публикациях [1, 2] было высказано предположение, что сублимация является сложным процессом и идет в два этапа через какое-то промежуточное состояние, стабильное или нестабильное. В данной работе дается краткое обоснование этого предположения и приводится дополнительное экспериментальное подтверждение.

На рис. 1 представлена типичная фазовая диаграмма вещества в окрестности тройной точки – диаграмма диоксида углерода. В тройной точке D наблюдается резкий излом кривой A_2DA_3 . Кривые, исходящие из тройной точки D – это линии фазовых переходов: кривые плавления DA_1 , кипения (парообразования) DA_2 и сублимации DA_3 . Они разделяют фазовую плоскость T – p (T – температура, p – давление) на три сектора и служат границами между областями существования твердого S, жидкого L и газообразного G состояний вещества.

Существующие представления о сублимации сформировались под влиянием наблюдений некоторых явлений. Это, прежде всего, сублимация диоксида углерода (сухого льда). Визуальные наблюдения за испарением твердого CO_2 , казалось бы, со всей очевидностью свидетельствуют о том, что сублимация является непосредственным фазовым переходом из твердого состояния в газообразное. На первый взгляд это представляется убедительным. Однако анализ соответствующих физических процессов позволяет предположить, что существующие представления о сублимации не отвечают действительности (т.е. результаты наблюдений являются кажущимися). Поясним это.

В настоящее время считается, что фазовые переходы $G \rightarrow L$, $L \rightarrow S$ и $G \rightarrow S$ происходят благодаря специфическим электромагнитным силам межмолекулярного взаимодействия – ван-дер-ваальсовым силам; в основе этих сил лежит электростатическое взаимодействие диполей. (Заме-

тим, что в данной статье имеются в виду лишь вещества с молекулярной структурой).

Как известно, потенциальная кривая взаимодействия молекул (в частности, дипольного взаимодействия) имеет лишь один минимум. Так как ван-дер-ваальсовы силы считаются единственным механизмом межмолекулярного взаимодействия, логично было бы ожидать, что молекулы газа будут всегда конденсироваться непосредственно в твердое состояние (как это происходит, если процесс идет по прямой N_1M_1 на рис. 1). Возникает вопрос: почему существует жидкость? С позиций имеющихся в настоящее время представлений этот факт следовало бы понимать так,

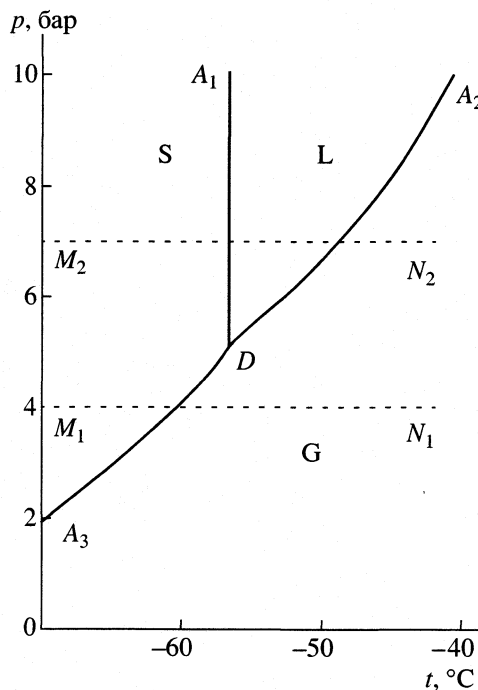


Рис. 1. Типичная фазовая диаграмма (диоксида углерода [3]).

что молекулы газа в верхней части фазовой диаграммы (если процесс идет по прямой N_2M_2) “скачываются” в одну и ту же потенциальную яму в два этапа: при переходе $G \rightarrow L$ и при переходе $L \rightarrow S$. Поскольку с этим трудно согласиться, то приходится предположить, что на самом деле, по-видимому, имеются два различных и независимых друг от друга физических механизма межмолекулярного взаимодействия, реализующихся при переходах $G \rightarrow L$ и $L \rightarrow S$; их независимость подтверждается независимым ходом кривых кипения и плавления на фазовой плоскости. Так как эти механизмы независимы, они, очевидно, имеют различную физическую природу и не могут объединиться в один механизм в нижней части фазовой плоскости.

Рассмотрим этот вопрос с другой стороны. Обсуждаемые фазовые переходы являются переходами первого рода; при таких переходах молекулы проходят через определенные энергетические барьеры. Величины этих барьеров (теплота плавления Q_{mel} , парообразования Q_{vap} и сублимации Q_{sub}) вблизи тройной точки связаны соотношением

$$Q_{\text{sub}} = Q_{\text{mel}} + Q_{\text{vap}}, \quad (1)$$

которое следует из закона сохранения энергии. Как видим, при сублимации молекулы преодолевают двойной энергетический барьер. Но сам факт существования жидкости говорит о том, что молекулы могут преодолевать барьер между S и G в два этапа. Почему этот путь, выгодный молекулам с энергетических позиций, не реализуется при сублимации? Это представляется странным и неправдоподобным.

Итак, критическое рассмотрение существующих представлений приводит к следующей дилемме: если имеется лишь один механизм межмолекулярного взаимодействия, то невозможно понять, почему существует жидкость; если имеются два механизма, то трудно объяснить, почему сублимация идет непосредственно (в один этап). Нетрудно видеть, что эти альтернативы логически неравноценны. В самом деле, существование жидкости – это факт, в то время как непосредственный фазовый переход $S \rightarrow G$ – это наше представление о сублимации на данном этапе. Известно, что правильно установленные факты имеют больший логический вес, чем теоретические представления.

Иными словами, нельзя отменить факт существования жидкости, но можно изменить представления о сублимации. Поэтому разрешить указанную дилемму можно путем принятия следующего допущения: сублимация любого вещества всегда идет в две ступени через некоторое промежуточное состояние. Это промежуточное

состояние естественно было бы назвать второй жидкостью. О физической сущности механизмов межмолекулярного взаимодействия здесь не делается никаких предположений.

В [2] показано, что в случае CO_2 вопрос о существовании второй жидкости может быть решен положительно, если предположить, что вторая жидкость нестабильна и существует лишь в виде тонкого буферного слоя (пленки) на границе между S и G . Наблюдаемый эффект слипания частиц порошка твердого диоксида углерода (сухого льда) подтверждает это предположение.

Основная задача [1] заключалась в том, чтобы обнаружить спектр предполагаемого промежуточного состояния аммиака при сублимации; и такой спектр был обнаружен. Что касается температуры, при которой наблюдался промежуточный спектр, то она по определенным техническим причинам измерялась с недостаточной точностью и была, по-видимому, завышена приблизительно на $10^\circ C$.

Сравнительный анализ спектров показывает, что этому промежуточному спектру должна отвечать какая-то бесструктурная разновидность жидкости (вторая жидкость аммиака). Результаты спектроскопического исследования NH_3 говорят о том, что в данном случае вторая жидкость, по всей вероятности, стабильна. Это – более сильное утверждение (по сравнению с аналогичным утверждением относительно CO_2), и оно требует дополнительных экспериментальных подтверждений. Ниже приводится одно из таких подтверждений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 и 2 представлены фазовые диаграммы диоксида углерода и аммиака, построенные по исходным данным экспериментов, выполненных для других целей различными авторами [3, 4]. Эти данные используются в справочных руководствах по термодинамическим свойствам CO_2 и NH_3 [5, 6]. Рассмотрим эти диаграммы с позиций существующих представлений о сублимации.

Как известно, наклон кривой фазового перехода в любой точке можно найти с помощью уравнения Клапейрона–Клаузиуса

$$dp/dT = Q/T(V_2 - V_1), \quad (2)$$

где Q – теплота фазового перехода, $V_2 - V_1$ – изменение объема вещества при переходе из первой фазы во вторую. Обозначим $dp/dT = k$ и учтем, что объем газа $V_2 \gg V_1$, где V_1 – объем конденсированной фазы. Рассмотрим отношение

$$n = k_3/k_2 \quad (3)$$

для тройной точки, где индексы 3 и 2 относятся к кривым сублимации и парообразования соответственно. Это отношение определяет величину скачка наклона (излома) кривой A_2DA_3 в точке D. Из (2) и (3) находим, что теоретическое значение этого отношения

$$n_t = Q_{\text{sub}}/Q_{\text{vap}}. \quad (4)$$

Принимая во внимание (1), получаем, что в точке D должен наблюдаться резкий излом кривой A_2DA_3 : кривая сублимации должна идти значительно круче кривой парообразования.

Проверим это на представленных диаграммах. На диаграмме диоксида углерода излом кривой виден совершенно отчетливо. Но на диаграмме аммиака никакого излома в точке D нет (рис. 2). Для аммиака $n_t = 1.23$; легко убедиться в том, что излом кривой должен быть четко виден на рис. 2. Между тем, экспериментальное значение отношения n , согласно исходным данным [4], $n_e = 1.05$, т.е. практически равно 1. Это и объясняет отсутствие видимого излома кривой A_2DA_3 на рис. 2. Таким образом, кривая сублимации аммиака аномальна, она не отвечает (4), а значит, и уравнению Клапейрона–Клаузиуса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим приведенные диаграммы с позиций допущения о двухступенчатом переходе при сублимации. Так как вторая жидкость CO_2 нестабильна [2], она не может существовать автономно, в отсутствие твердого вещества. (Заметим, что в противном случае наблюдалось бы плавление “сухого льда” в нормальных условиях.) Поэтому кривая фазового перехода $S \rightarrow G$ диоксида углерода ниже тройной точки ведет себя как типичная кривая сублимации. Но вторая жидкость NH_3 стабильна [1], она должна иметь на фазовой плоскости область существования, отличную от нуля (на рис. 2 эта предполагаемая область заштрихована). Разумно предположить, что вблизи точки D энергетические барьеры перехода жидкости и второй жидкости в газ равны между собой, поэтому кривая A_2DA_3 в точке D не имеет излома в полном соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса.

Следует отметить, что кривая сублимации диоксида углерода тоже не соответствует уравнению (4), но это несоответствие качественно иное по сравнению с тем, что наблюдается у аммиака. Найдем относительные отклонения экспериментальных значений n_e от теоретических n_t по формуле

$$\delta = (n_t - n_e)/(n_t - 1); \quad (5)$$

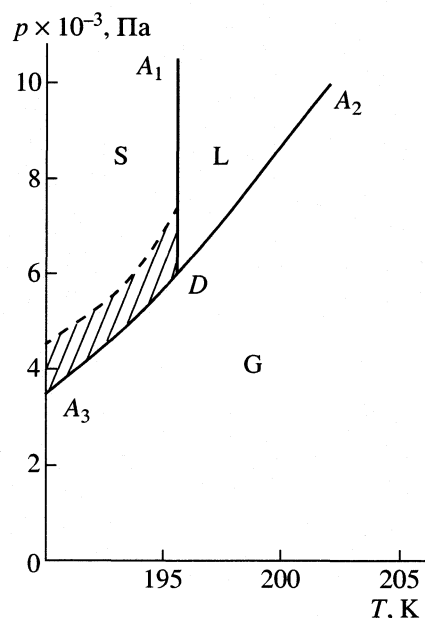


Рис. 2. Аномальная фазовая диаграмма (аммиака [4]). Заштрихованная область – предполагаемая область существования второй жидкости.

если условиться, что $1 \leq n_e \leq n_t$ (т.е. что n_t и 1 – это предельные значения величины n_e), то смысл формулы очевиден. Для CO_2 ($n_t = 1.48$, $n_e = 1.39$) получаем: $\delta = 0.19$; для NH_3 ($n_t = 1.23$, $n_e = 1.05$) – $\delta = 0.78$. Относительное отклонение для CO_2 оказалось значительным, но все же реальным, его можно объяснить погрешностями измерений. Что касается относительного отклонения для NH_3 , то оно представляется неправдоподобным, особенно если принять во внимание, что данные как по CO_2 , так и по NH_3 считаются наиболее надежными из всего существующего (на 1964 и 1977 годы соответственно) экспериментального материала [5, 6].

Обратим внимание на то, что в (5) в качестве нормы (истинного значения) принято n_t , т.е. теоретическое значение излома кривой в точке D по существующим представлениям. Но если в качестве нормы принять отсутствие излома в точке D (как это должно быть согласно принятому допущению), то относительное отклонение следует вычислять по формуле

$$\delta' = (n_e - 1)/(n_t - 1).$$

Заметим, что $\delta' = 1 - \delta$. Для NH_3 получаем: $\delta' = 0.22$. Относительное отклонение δ' для аммиака имеет величину, близкую к величине δ для CO_2 ; это вполне приемлемое отклонение, оно может быть отнесено на счет погрешностей измерений.

Таким образом, ход экспериментальной кривой сублимации аммиака трудно объяснить с позиций существующих представлений (он анома-

лен), но он удовлетворительно объясняется с точки зрения принятого допущения.

Для выяснения природы процесса сублимации необходимы дальнейшие исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мосиенко Б.А., Паукитис Е.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 758.
2. Мосиенко Б.А. // Там же. 2001. Т. 75. № 2. С. 364.
3. Meyers C.H., Van Dusen M.S. // J. Res. Nat. Bur. Standards. 1931. V. 10. P. 381.
4. Overstreet R., Giague W.F. // J. Amer. Chem. Soc. 1937. V. 59. P. 254.
5. Вукалович М.П., Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Атомиздат, 1965. С. 252.
6. Голубев И.Ф., Кияшова В.П., Перельштейн И.И., Парушин Е.Б. Теплофизические свойства аммиака. М.: Изд-во стандартов, 1978. С. 6, 64.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.763

УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ПРИБЛИЖЕННОГО ВЫЧИСЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ A_2BO_4 СО СТРУКТУРОЙ ТИПА K_2NiF_4 ИЗ ПРОСТЫХ ОКСИДОВ

© 2002 г. Л. А. Резницкий

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

Поступила в редакцию 11.09.2001 г.

Эмпирическое уравнение для вычисления энтальпий образования сложных оксидов со структурой типа K_2NiF_4 из простых оксидов выведено с использованием энтальпий изменения координации катионов и толерантного фактора. Впервые вычислены энтальпии образования Ba_2SnO_4 , Ba_2PbO_4 и Sr_2SnO_4 .

Совместное рассмотрение структурных и термодинамических свойств сложных многоэлементных оксидов, основанное на полиэдрическом описании строения, является перспективным при априорной оценке энтальпий образований еще не изученных соединений. Оксидные соединения со структурами типа перовскита $CaTiO_3$ и K_2NiF_4 представляют теоретический интерес и имеют прикладное значение в качестве магнитных, резистивных и каталитических материалов, а также перспективных твердотопливных оксидных элементов. К таким материалам предъявляются высокие требования стабильности свойств при длительной эксплуатации. Временная и химическая стабильность в различных средах тесно связана с термохимической устойчивостью соединений.

Энтальпии образования многих сложных оксидов со структурами типа перовскита $CaTiO_3$ и K_2NiF_4 не определялись (термохимические исследования заметно отстают от структурных). Поэтому приближенное вычисление энтальпий образования соединений из простых оксидов ΔH^{ox} , основанное на полиэдрическом описании строения является актуальным, так как закрывает пробелы в термохимии и позволяет оценивать стабильность соединений в приближении, достаточном для оценки их стабильности.

Ранее [1] было показано, что ΔH^{ox} (кДж/моль) соединений со структурой типа перовскита ABO_3 могут быть представлены уравнениями типа:

$$\Delta H^{ox} = -31.3 + 0.84 \sum \delta H \quad (1)$$

и

$$\Delta H^{ox} = 2[-60 + 500(1 - t)], \quad (2)$$

где $\sum \delta H$ – сумма энтальпий изменения координационного числа (КЧ) катионов в кислородном окруже-

нии при образовании сложного оксида из простых, $t = R(A-O)/\sqrt{2} R(B-O)$ – толерантный фактор соединения ABO_3 , $R(A-O)$ и $R(B-O)$ межатомные расстояния в А-кубктаэдрической и В-октаэдрической подрешетках соединений со структурой перовскита. Эти уравнения, основанные на достаточно большом термохимическом материале, можно использовать для приближенных вычислений энтальпий образования еще неизученных соединений [1].

Сложнее обстоит дело с оксидами A_2BO_4 со структурой типа K_2NiF_4 , в которых крупные А-катионы имеют КЧ = 9, а меньшие В-катионы находятся в октаэдрическом окружении ионов кислорода с КЧ = 6. До последнего времени калориметрические определения ΔH^{ox} были известны для очень небольшого числа соединений и приближенный расчет ΔH^{ox} (кДж/моль) можно было проводить по уравнению

$$\Delta H^{ox} = 3[-65 + 400(1 - t)]. \quad (3)$$

Значения ΔH^{ox} , использованные при выводе этого уравнения в [2] (2), вычислены в основном из диаграмм состояний оксидов, поэтому они не являются достаточно точными. Кроме того, ортитанат бария Ba_2TiO_4 ошибочно был отнесен к типу K_2NiF_4 , хотя соединение имеет структуру типа β - Ca_2SiO_4 , значение КЧ(Ti) = 4 – тетраэдр TiO_4 , а не октаэдр TiO_6 .

В последнее время появились публикации, в которых сообщается о термохимических определениях ΔH^{ox} новых соединений A_2BO_4 . Эти двойные оксиды принадлежат к слоистым соединениям общей формулы $AO(ABO_3)_n$, в которых происходит чередование вдоль оси с элементарной ячейки перовскита с ячейкой типа каменной соли (так называемые фазы Раддлсдена–Поппера).

Таблица 1. Энтальпии изменения КЧ катионов δH , кДж/моль

Катион	$n \rightarrow n^*$	δH
Ca^{2+}	$6 \rightarrow 9$	-50
Sr^{2+}	$6 \rightarrow 9$	-90
Ba^{2+}	$6 \rightarrow 9$	-110
Cu^{2+}	$4, \text{кв} \rightarrow 6$	35
La^{3+}	$7 \rightarrow 9$	-31
Ga^{3+}	$4 \rightarrow 6$	5

Обозначение: КЧ – координационное число катиона в простом (n) и сложном (n^*) оксиде.

При $n = 1$ образуются соединения A_2BO_4 , при $n = 2$ – соединения $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$, в которых слой типа каменной соли приходится на два слоя со структурой типа перовскита и т.д., при $n = \infty$ – соединения типа перовскита.

Совместное влияние энтальпии изменения КЧ катионов и отклонения от толерантного фактора t на энтальпию образования некоторых никелатов $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{NiO}_{4-y}$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) со структурой типа K_2NiF_4 впервые было рассмотрено в [3]. Учет обоих факторов привел к оптимальной аппроксимации экспериментальных термодимических данных уравнением типа $\Delta H^{\text{ox}} = A + B\Sigma\delta H + C(1 - t)$ для этих твердых растворов. Представляет интерес вывод подобного уравнения с использованием термодимических данных для соединений этого структурного типа с большим интервалом значений энтальпий образований. В табл. 1 приведены энтальпии изменения КЧ катионов. Катионы Ge^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Al^{3+} сохраняют октаэдрическую координацию, характерную для оксидов в стандартном

состоянии. В структуре $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ один из ионов Ga находится в октаэдрическом окружении ионов кислорода, второй – в тетраэдрическом. Образование LaSrGaO_4 из оксидов сопровождается изменением КЧ Sr, La и $0.5(\text{GaO}_4 \rightarrow \text{GaO}_6)$. Ионные радиусы катионов, использованные для расчета t -фактора соединений, заимствованы или из оригинальных работ, или взяты в системе Шеннона–Превитта.

В табл. 2 приведены экспериментальные значения $\Delta H_{\text{эксп}}^{\text{ox}}$, $\Sigma\delta H$ и $1 - t$ для четырех сложных оксидов структурного типа K_2NiF_4 . Уравнение

$$\Delta H_{\text{выч}}^{\text{ox}}, \text{кДж/моль} = 23.57 + 0.98\Sigma\delta H - 113.2(1 - t) \quad (4)$$

выведено методом наименьших квадратов, среднее отклонение $|\Delta H_{\text{эксп}}^{\text{ox}} - \Delta H_{\text{выч}}^{\text{ox}}| = 2.6$ кДж/моль при экспериментальных ошибках 3–6 кДж/моль.

Ранее было установлено, что определяющий вклад в ΔH^{ox} вносит энтальпия изменения координации катионов. Поэтому для проверки было выведено уравнение

$$\Delta H^{\text{ox}}, \text{кДж/моль} = 7.32 + 0.90\Sigma\delta H. \quad (5)$$

Среднее отклонение $\Delta H_{\text{выч}}^{\text{ox}}$ от $\Delta H_{\text{эксп}}^{\text{ox}} = 3.3$ кДж/моль – несколько выше, чем при использовании более точного (4), однако аппроксимация является вполне удовлетворительной.

Следует отметить, что значения ΔH^{ox} и $\Sigma\delta H$ соединений в табл. 2 различаются в 7–8 раз. Несмотря на это, (4) неплохо описывает опытные данные и может быть использовано для оценки энтальпий образования многоэлементных оксидов

Таблица 2. Экспериментальные и вычисленные энтальпии образования ΔH^{ox} (кДж/моль), $\Sigma\delta H$, $1 - t$ соединений A_2BO_4 типа K_2NiF_4

Соединение	$1 - t$	$-\Sigma\delta H$	$-\Delta H_{\text{эксп}}^{\text{ox}}$	$-\Delta H_{\text{выч}}^{\text{ox}} (4)$	$\Delta(4)$	$-\Delta H_{\text{выч}}^{\text{ox}} (5)$	$\Delta(5)$
Sr_2TiO_4	0.018	180	158.3 [4]	154.9	-3.4	154.7	-3.6
La_2CuO_4	0.13	27	19.5 [5]	17.6	-1.9	17.0	-2.5
LaSrAlO_4	0.021	121	97.7 [6,7]	97.4	-0.3	101.6	3.9
LaSrGaO_4	0.065	118.5	96.2 [7]	99.9	3.7	99.3	3.1
Ba_2SnO_4	0.026	220	–	195	–	191	–
Ba_2PbO_4	0.065	220	–	196	–	191	–
Sr_2SnO_4	0.04	180	–	157	–	155	–

Обозначение: $\Delta(4)$ и $\Delta(5)$ – разности $\Delta H_{\text{эксп}}^{\text{ox}} - \Delta H_{\text{выч}}^{\text{ox}}$ по уравнениям (4), (5).

со структурой типа K_2NiF_4 . Вычисленные $\Delta H_{\text{выч}}^{\text{ок}}$ Ba_2SnO_4 , Ba_2PbO_4 и Sr_2SnO_4 по уравнениям (4), (5) приведены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резницкий Л.А. Кристаллоэнергетика оксидов. М.: Диалог-МГУ, 2000. 171 с.
2. Yokokawa H., Sakai N., Kawada T. et al. // J. Sol. State Chem. 1991. V. 94. № 1. P. 106.
3. Резницкий Л.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1033.
4. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1982.
5. DiCarlo J., Bularzik J., Navrotsky A. // J. Sol. State Chem. 1992. V. 96. P. 381.
6. Новоселов А.В., Огородова Л.П., Зими́на Т.В. и др. // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 2. С. 233.
7. Зими́на Т.В., Новоселов А.В. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2000. № 3. С. 44.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 546.763

ЭНТАЛЬПИЙНЫЙ ФАКТОР СТАБИЛИЗАЦИИ
И ВЫСОКАЯ КАТИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ МОЛИБДАТОВ
 $M_2(MoO_4)_3$ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА $Sc_2(WO_4)_3$

© 2002 г. Л. А. Резницкий

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

Поступила в редакцию 11.09.2001 г.

Высокая катионная M^{3+} -проводимость твердых электролитов $M_2(MoO_4)_3$ по сравнению с изоструктурными вольфраматами $M_2(WO_4)_3$ определяется более ионным типом связи M^{3+} –молибдат-ион.

Молибдаты и вольфраматы ($M_2^{3+}(MoO_4)_3$ и $M_2^{3+}(WO_4)_3$) со структурой $Sc_2(WO_4)_3$ (пр. гр. *Pnca*) являются катионными M^{3+} -проводниками в твердом состоянии. Твердый электролит $Sc_2(WO_4)_3$ имеет квазидвумерную слоистую структуру из связанных вершинами двух типов тетраэдров $W(1)O_4$, $W(2)O_4$ и октаэдров ScO_6 , каналы в которой благоприятны для миграции высокозарядных катионов M^{3+} [1]. Авторы [1] установили, что проводимость молибдатов $M_2(MoO_4)_3$ в несколько раз превышает проводимость вольфрамов $M_2(WO_4)_3$, где $M = Al, In, Sc, Er, Tm, Yb, Lu$. В соединениях этого структурного типа ионы Mo^{6+} и W^{6+} находятся в тетраэдрическом окружении ионов кислорода, образуя фрагменты MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} . В [1] предполагалось, что уменьшение длины связи $Mo-O$ в тетраэдре MoO_4^{2-} на 0.01 Å по сравнению с длиной связи $W-O$ в тетраэдре WO_4^{2-} приводит к усилению взаимодействия $Mo-O$ в тетраэдре MoO_4^{2-} и повышению катионной проводимости ионов M^{3+} , связь которых с ионами кислорода ослабляется. Проводимость измерялась на постоянном токе; число переноса катионов $t_i = 0.999$ для $Sc_2(MoO_4)_3$, что несколько выше, чем $t_i = 0.99$ для $Sc_2(WO_4)_3$; скандий осаждался на катоде при напряжении равном 8 В при 800°C; поверхность анода обеднялась скандием и обогащалась молибденом или вольфрамом.

Авторы [1] не привели каких-либо энергетических аргументов в подтверждение своей концепции более высокой проводимости молибдатов в твердом состоянии. Представляется малоубедительным, что столь малая разница в ионных радиусах Mo^{6+} и W^{6+} ($\Delta R = 0.01$ Å), находящаяся к тому же в пределах ошибки значений усредненных ионных радиусов системы Шеннона–Превитта,

могла бы оказывать заметное влияние на электрофизические свойства соединений.

Действительно, изменение энергии связи катион–анион в электростатической модели $E \sim R^{-1}$, а силы связи $F \sim R^{-2}$. В данном случае $R \approx 1.8$ Å (межатомное расстояние в тетраэдрах MoO_4^{2-} или в WO_4^{2-}) и разность $\Delta R = 0.01$ Å не может изменить E или F в тетраэдрах более, чем на 1% и тем самым существенно повлиять на связь M^{6+} с анионами кислорода. Поэтому следует существенно модифицировать “энергетическую” интерпретацию более высокой катионной проводимости молибдатов по сравнению с вольфраматами. Для этого качественного подхода следует привести некоторые термохимические характеристики оксидов

Таблица 1. Энтальпии образования (кДж/моль) некоторых соединений молибдена и вольфрама [2]

Соединение	$-\Delta_f H_0$	$-\Delta_f H_{298}$
MoO_3 (к)	740	745
MoO_4^{2-} (aq)		998
H_2MoO_4 (p-p)*		998
$(MoO_3)_3$ (г)		1925
$(MoO_3)_4$ (г)		2594
WO_3 (к)	837	843
WO_4^{2-} (aq)		1073
H_2WO_4 (p-p)*		1073
$(WO_3)_3$ (г)	2013	2025
$(WO_3)_4$ (г)	2789	2803

* Стандартное состояние.

MoO₃ и WO₃, ионов MoO₄²⁻ и WO₄²⁻ и других частиц, образованных Mo и W в характеристической степени окисления. Энтальпии образования частиц заимствованы из справочника [2]. В табл. 1 приведены значения $\Delta_f H_{298}$ оксидов, молекул и ионов в различных агрегатных состояниях.

Очевидно, что в стандартном состоянии молекулы (ионы) образуемые Mo⁶⁺, менее, а не более устойчивы, чем аналогичные частицы, образуемые W⁶⁺. Хотя лантанидное сжатие в паре Mo–W практически сохраняется, но влияние на энтальпии образования частиц оказывает неодинаковое электронное строение атомов Mo (4d⁵5s¹) и W (5d⁴6s²) в основном состоянии. Образование Mo⁶⁺ требует дополнительной энергии возбуждения *d*-электронов, что снижает энтальпии образования сходных частиц в паре Mo–W в стандартном состоянии. Тем не менее поиск корреляции между катионной проводимостью и энергетикой однотипных соединений является перспективным. Наиболее наглядно такая корреляция обнаруживается при сравнении энтальпий образования соединений из простых оксидов $\Delta H^{\text{ок}}$ с их катионной M³⁺-проводимостью. Можно предположить, что большие экзотермические эффекты реакций



по сравнению с эффектами однотипных реакций



приведут к относительной стабилизации молибдат-иона по сравнению с вольфрамат-ионом, “перетягиванию” кислорода от M к Mo и, в конечном счете, к ослаблению связи M–O и увеличению ионного вклада в связь M³⁺–MoO₄²⁻. Такое ослабление связи M–O будет способствовать меньшей энергии активации катионной проводимости в молибдатах и большей проводимости [1]. Однако отсутствие термодимических данных по $\Delta_f H_{298}$ молибдатов и вольфраматов этого структурного типа препятствует вычислению $\Delta H^{\text{ок}}$ (1), (2). Затруднение можно обойти следующим образом.

При образовании двойных оксидов из простых могут изменяться координационные числа (КЧ) катионов M³⁺ и W⁶⁺. Координационным полиэдром вольфрама в WO₃ является октаэдр WO₆ и переход WO₆ → WO₄ сопровождается эндотермическим эффектом $\delta H = 16.4$ кДж/моль [3, 4]. Координационным полиэдром молибдена в MoO₃ является искаженный тетраэдр MoO₄ и при образовании молибдатов из оксидов КЧ (Mo) не изменяется. Энтальпии изменения КЧ катионов приведены в табл. 2. Сумма энтальпий изменения координации $\delta H(\text{M}^{3+}) + 3\delta H(\text{W}^{6+})$ сдвинута в сторону более положительных значений на величину

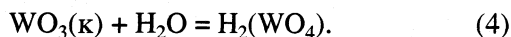
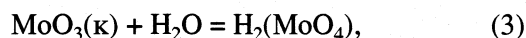
Таблица 2. Энтальпии изменения КЧ катионов (δH , кДж/моль) [3, 4]

Катион	$n \rightarrow n^*$	δH
Al ³⁺	6 → 6	0
Cr ³⁺	6 → 6	0
Fe ³⁺	6 → 6	0
Sc ³⁺	6O ²⁻ + 2□ → 6	59
Y ³⁺	6O ²⁻ + 2□ → 6	24
In ³⁺	6O ²⁻ + 2□ → 6	4.2
Mo ⁶⁺	4 → 4	0
W ⁶⁺	6 → 4	16.4

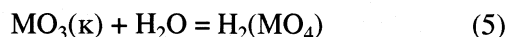
Обозначения: *n* – КЧ в простом оксиде, *n** – в молибдате/вольфрамате.

$3\delta H(\text{W}) = 49.2$ кДж/моль для M₂(WO₄)₃ по сравнению с суммой $\delta H(\text{M}^{3+}) + 3\delta H(\text{Mo}^{6+})$ при образовании изоструктурных молибдатов M₂(MoO₄)₃.

Таким образом, энтальпии образования молибдатов из простых оксидов окажутся более экзотермическими вследствие упрочнения связей Mo–O в тетраэдре MoO₄. “Стягивание” ионов кислорода от M³⁺ к Mo⁶⁺ ослабит связь M–O и приведет к увеличению катионной проводимости молибдатов. Данные табл. 1 косвенным образом подтверждают эту гипотезу и приводят к величине энтальпии изменения КЧ (WO₆ → WO₄), близкой к 16.4 кДж/моль, вычисленной из термодимических данных для твердых вольфраматов. Рассмотрим гипотетические реакции образования Mo- и W-кислот (раствор, стандартное состояние) с изоструктурными анионами MoO₄²⁻ и WO₄²⁻



Тетраэдрические анионы MoO₄²⁻ и WO₄²⁻ являются практически идентичными вследствие одинаковых радиусов ионов Mo⁶⁺ и W⁶⁺ (лантанидное сжатие) и зарядов. Энтальпии реакций (1), (2) записанных в общем виде



в этом случае должны быть одинаковыми, если координационный полиэдр MO_{*n*} в твердых оксидах MO₃ одинаков. В действительности, полиэдром молибдена в MoO₃ является тетраэдр, полиэдром вольфрама в WO₃ – октаэдр. Поэтому энтальпия (2) включает энтальпию изменения КЧ

($\text{WO}_6 \rightarrow \text{WO}_4$). Из данных табл. 1 можно вычислить значение $\Delta H(1) = 33.1$ кДж и $\Delta H(2) = 55.3$ кДж. Разность этих величин 22.2 кДж близка к $\delta H(\text{WO}_6 \rightarrow \text{WO}_4) = 16.4$ кДж/моль вычисленной с использованием энтальпий образования вольфраматов в твердом состоянии [3, 4]. Большая эндотермичность образования WO_4^{2-} в однотипных реакциях (3) по сравнению с MoO_4^{2-} указывает на относительную стабилизацию молибдат-иона, на более ионную связь $\text{M}^{3+}-\text{MoO}_4^{2-}$ в молибдатах и, как

следствие, на большую катионную проводимость молибдатов по сравнению с вольфраматами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Imanaka T., Ueda T., Okazaki Y. et al.* // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 7. P. 1910.
2. Термические константы веществ. Справочник в 10 вып. / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: ВИНТИ, 1965–1982.
3. Резницкий Л.А. // Кристаллоэнергетика оксидов. М.: Диалог-МГУ, 2000. 171 с.
4. Резницкий Л.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 2022.

**ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ И ОРИЕНТАЦИОННАЯ
УПОРЯДОЧЕННОСТЬ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ
4-ПЕНТИЛОКСИ- И 4-ГЕПТИЛОКСИ-4'-ЦИАНОБИФЕНИЛОВ**

© 2002 г. В. В. Александрийский, И. В. Новиков, В. А. Бурмистров

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 27.12.2001 г.

Рефрактометрическим методом измерены температурные зависимости коэффициентов преломления ($n_{||}$, $n_{\perp}$, n_{is}) пятого и седьмого гомологов ряда жидкокристаллических п-алкилоксицианобифенилов и их смеси в соотношении 55.3% : 44.3%. С использованием представлений изотропного внутреннего поля рассчитаны анизотропия эффективной поляризуемости и степень ориентационной упорядоченности. Представлен сравнительный анализ температурных зависимостей параметра порядка смеси, полученных на основании оптических данных и диамагнитной анизотропии. Сделано предположение о влиянии магнитного поля на условия образования низкотемпературной “вторичной” нематики.

Выбор жидкокристаллических материалов для электрооптических устройств основан на оптимальном соотношении физико-химических параметров, среди которых одним из основных является оптическая анизотропия [1]. Большое количество мезоморфных материалов содержит в составе мезогенные производные цианобифенила, обеспечивающие необходимые величины положительной анизотропии диэлектрической проницаемости. При этом чаще всего используются смеси алкил- и алкоксицианобифенилов, характеризующиеся большими интервалами мезофазы и малой вязкостью [1]. Одна из основных отличительных черт систем на основе цианпроизводных соединений – диполь-дипольная антипараллельная ассоциация молекул [1, 2], которая обуславливает ряд эффектов, например, реэнтрантный мезоморфизм или возникновение индуцированных фаз.

Ранее нами было обнаружено существование двух температурных зон нематической фазы для эвтектической смеси 4-пентилокси- и 4-гептилокси-4'-цианобифенилов при изучении объемных, диамагнитных и ориентационных свойств [3], характеристик удерживания в газожидкостной хроматографии [4]. Наличие дискретности температурных зависимостей анизотропии диамагнитной восприимчивости и вторых моментов спектров ЯМР ^1H , а также параметров растворения немезоморфных сорбатов мы связывали с образованием локальных смектоподобных кластеров при низких температурах.

Представляет определенный интерес исследование иных свойств подобных смесей, являющихся основой многих жидкокристаллических (ЖК) материалов. Данная работа посвящена изучению

двулучепреломления указанной выше смеси цианобифенилов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-Пентилокси-4'-цианобифенил (I) и 4-гептилокси-4'-цианобифенил (II) перекристаллизовывали из этанола и вакуумировали до постоянства температур фазовых переходов, указанных в таблице. Показатели преломления обыкновенного луча $n_o = n_{\perp}$ в мезоморфном состоянии и изотропно-жидкой фазе (n_{is}) измеряли на термостатируемом рефрактометре Аббе на длине волны 589 нм с точностью ± 0.0005 . Индекс рефракции необыкновенного луча $n_e = n_{||}$ определяли из соотношения для среднего значения: $n = (n_e^2 + 2n_o^2)/3$, определяемого путем экстраполяции n_{is} в область нематической фазы с учетом температурной зависимости плотности [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1а представлены температурные зависимости индексов рефракции исследуемых индивидуальных ЖК и их эвтектической смеси. Анализ экспериментальных данных свидетельствует о достаточно высокой анизотропии двулучепреломления $\Delta n = n_{||} - n_{\perp}$ по сравнению с другими ЖК, используемыми на практике [1]. При этом температурные зависимости коэффициентов преломления и оптической анизотропии (рис. 1б) для эвтектической смеси I и II имеют обычный монотонный характер. Необходимо отметить лишь немного меньшую анизотропию смеси при низких температурах (в области существования так называемой

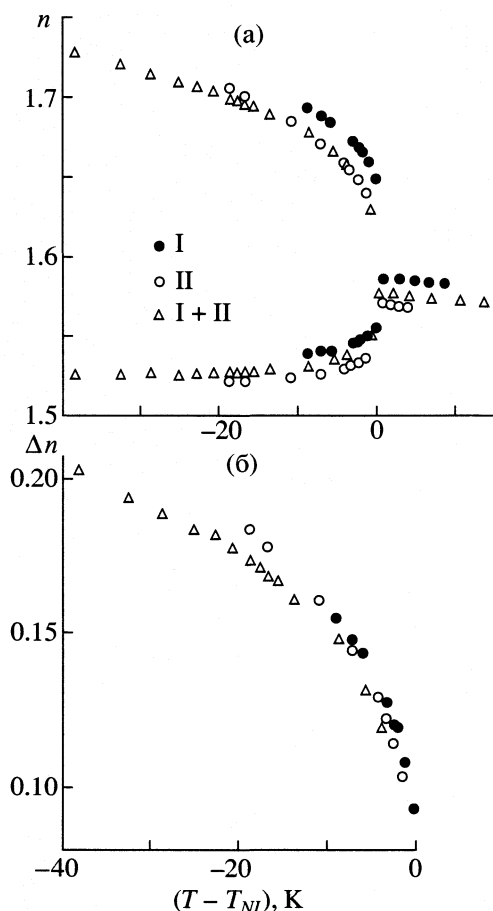


Рис. 1. Температурные зависимости индексов рефракции (а) и анизотропии двулучепреломления (б) цианобифенилов I, II и их смеси.

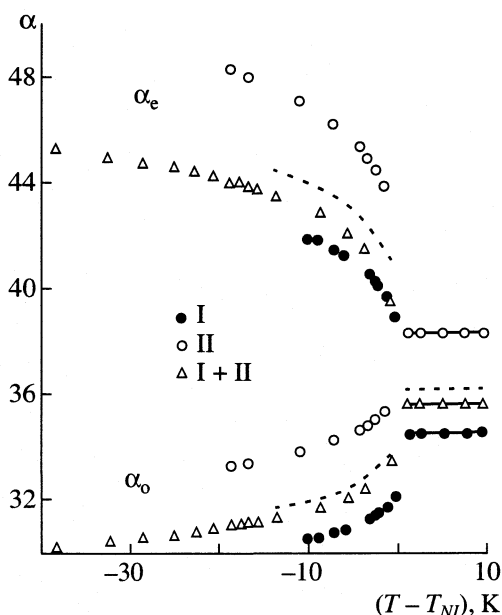


Рис. 2. Зависимости от приведенной температуры эффективной поляризуемости цианобифенилов I, II и их смеси; пунктир – расчет по аддитивной схеме.

“вторичной” нематики [3]) по сравнению с аддитивными величинами.

Двулучепреломление достаточно хорошо аппроксимируется зависимостью, аналогичной для степени порядка

$$S = S_0(1 - T/T^+)^{\eta},$$

что позволяет рассчитывать ориентационную упорядоченность на основании рефрактометрических данных [1, 2, 5]. Основную проблему при этом составляет необходимость корректного учета внутреннего локального поля световой волны [2]. Наиболее часто применяют представления Вукса об изотропности тензора внутреннего поля, однако, имеющие ряд недостатков, проанализированных, например, в монографии де Же [2]. Взаимосвязь индексов рефракции (n) и поляризуемости (α) описывается при этом уравнением:

$$(n_{e,o}^2 - 1)/(n^2 + 2) = 4\pi N\alpha_{e,o}/3. \quad (1)$$

На рис. 2 представлены величины эффективной поляризуемости мезофазы для индивидуальных ЖК и смеси (в продольном и поперечном относительно директора направлениях), рассчитанные в соответствии с (1), и их средняя величина в зависимости от приведенной температуры. Следует отметить отклонение реальных значений поляризуемости смеси от аддитивных величин. Как правило, такого рода отклонения связаны с характером межмолекулярной ассоциации [1, 2]. Очевидно, в исследуемой системе насыщение эвтектической смеси перекрестными димерами пятого и седьмого гомологов приводит к уменьшению эффективной поляризуемости (в большей степени ее параллельной составляющей) и соответственно анизотропии двулучепреломления. Кроме того, для этого состава смеси характерна высокая плотность молекулярной упаковки [3]. Вероятно, процессы ближней диполь-дипольной корреляции должны влиять и на степень ориентационной упорядоченности.

В данной работе для расчета параметра порядка мы использовали модель Аверьянова [5], в которой учет анизотропии внутреннего поля (f) осуществляется на основании выражения:

$$f = (n^2 + 2)/3 + (2/3)(n_e + n_o)\tau\Delta n, \quad (2)$$

где $\tau = (L_{\parallel} - L_{\perp})/3 = 1/3 - L_{\perp}$ – параметр структурной анизотропии. При $\tau = 0$ выражение сводится к модели Вукса [5]. Параметр порядка находили из выражения:

$$S = S_V(1 + \sigma), \quad (3)$$

где

$$S_V = M\Delta n(n_{\parallel} + n_{\perp})/4\pi\rho N_A\Delta\gamma(f + df), \quad (4)$$

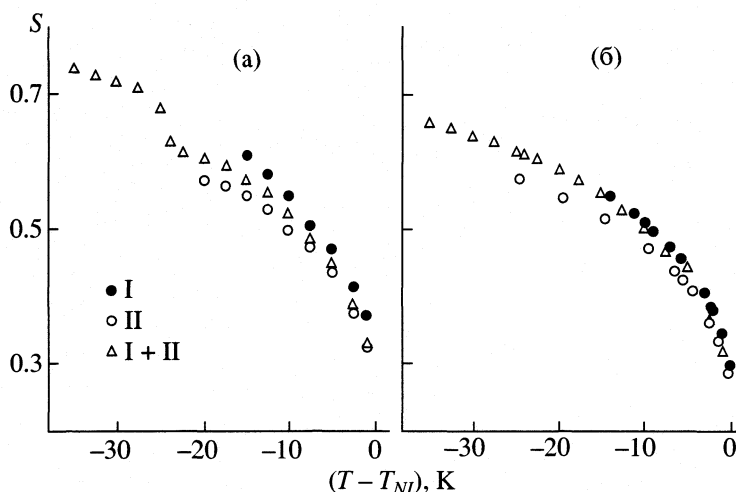


Рис. 3. Температурные зависимости параметра порядка цианобифенилов I, II и их смеси, определенные по данным диамагнитной анизотропии [3] (а) и из двулучепреломления (б).

где M – молярная масса, ρ – плотность, N_A – число Авогадро, $\Delta\gamma = \gamma_{||} - \gamma_{\perp}$ – анизотропия молекулярной поляризуемости; величина σ зависит от коэффициента $K = |\tau_{\max}|/\Delta n_{\max}$, значение $\tau_{\max}$ характеризует структурную анизотропию и рассчитывается на основании геометрических размеров молекул ЖК [5, 6], $\Delta n_{\max}$ рассчитывается путем экстраполяции температурной зависимости анизотропии двулучепреломления на основании выражения:

$$\Delta n = \Delta n_{\max} (1 - T/T^+)^{\eta}, \quad (5)$$

T^+ и η – подгоночные параметры (таблица).

На рис. 3 представлены температурные зависимости параметра порядка исследуемых ЖК, рассчитанные на основании измерения диамагнитной восприимчивости [3] и индексов рефракции. Сравнение результатов расчета разными методами показывает достаточно хорошее совпаде-

ние величин S для цианобифенилов (см. таблицу), особенно для седьмого гомолога. При этом параметр порядка смеси, полученный в оптическом эксперименте, несколько выше аддитивной величины, и его зависимость от температуры имеет обычный для нематиков монотонный характер. В то же время зависимость $S = f(t - t_{NI})$, рассчитанная на основании анизотропии диамагнитной восприимчивости (рис. 3а) немонотонна и обнаруживает две зоны нематика. Возможно, наличие и отсутствие дискретности обусловлены разными условиями экспериментов. При измерении диамагнитной восприимчивости для ориентирования образцов использовали сильное магнитное поле (2 Тл), на наш взгляд, способствующее увеличению упорядоченности в низкотемпературной области мезофазы для смеси I и II. В то же время измерение индексов рефракции проводили при ориентации образца за счет ориентации поверхностью призм [2].

Параметры цианобифенилов I и II и их смеси

Параметр	I	I + II	II
T_{CN} , К	326.0	300.0	327.0
T_{NI} , К	340.5	343.5 (343.6)	347.5
$\Delta\gamma \times 10^{24}$, см ³	21.4	23.6	26.4
η	0.209, 0.215 [6]	0.207	0.210
$(T^+ - T)$, К	0.67, 1.0 [6]	0.35	0.412
$\tau_{\max}$	-0.118	(-0.123)	-0.130
$\Delta n_{\max}$	0.330, 0.347 [6]	0.322	0.380
$S\Delta n$	0.585	0.580 (0.55)	0.505
$S\Delta\chi$	0.552	0.531 (0.53)	0.500

Примечание. Величины S приведены для $T - T_{NI} = -10$ К; в скобках величины, рассчитанные по аддитивной схеме и данных для индивидуальных ЖК.

Необходимо также отметить, что участок температурных зависимостей параметра порядка эвтектической смеси в области существования "вторичной" нематики для обоих методов экстраполируется на зависимости $S = f(t - t_{NI})$ для 4-пентилокси-4-цианобифенила.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с.
2. Де Же. В. Физические свойства жидкокристаллических материалов. М.: Мир, 1982. 152 с.
3. Бурмистров В.А., Александрийский В.В., Койфман О.И. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 7. С. 1884.
4. Овечкин И.А., Бурмистров В.А., Кузнецова Н.Б. и др. // Там же. 1987. Т. 61. № 8. С. 2108.
5. Аверьянов Е.М., Шабанов В.Ф. // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 6. С. 1232.
6. Аверьянов Е.М., Дените Ю., Корец А.Я. и др. // Там же. 1980. Т. 25. № 6. С. 319.

КОНСТАНТИН ВАСИЛЬЕВИЧ ЧМУТОВ (К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)



В марте 2002 г. исполнилось 100 лет со дня рождения выдающегося физикохимика Константина Васильевича Чмутова. К.В. Чмутов родился 8 (21) марта 1902 г. в Москве в семье врача. В 1919 г. К.В. Чмутов окончил мужскую гимназию и начал работать сверловщиком на заводе “Красный профинтерн”, потом подручным на электрической печи и техником электростанции. В 1920 г. он стал лаборантом химической лаборатории завода. Именно в этой лаборатории у него возник интерес к исследовательской работе и он приобрел навыки труда и умение работать своими руками, которые явились основой мастерства молодого ученого. В 1923 г. он был направлен на учебу в Московский электротехнический институт им. М.В. Ломоносова, откуда перевелся на второй курс химического факультета МВТУ. Здесь молодой студент начал заниматься научной работой под руководством талантливого ученого профессора Н.А. Шилова, развивавшего пионерские в то время представления о поверхностных химических соединениях углеродных адсорбентов и об их роли в адсорбции электролитов. Первая печатная работа К.В. Чмутова по адсорбционным свойствам углей была опубликована в 1926 г.

После окончания института в 1928 г. К.В. Чмутов – преподаватель на кафедре неорганической

химии МВТУ. К 1930 г. Н.А. Шилов и К.В. Чмутов сформулировали представления об активном угле как о сорбенте с различными поверхностными окислами, которые после гидратации приобретают свойства ионообменных функциональных групп.

В 1932 г. К.В. Чмутов перешел на работу в Военную академию химической защиты на кафедру, возглавляемую М.М. Дубининым, где в 1936 г. ему без защиты была присуждена степень кандидата химических наук. В период его работы в Военной академии химзащиты наиболее ярко проявился талант ученого физикохимика и педагога. В написанной в 1937 г. монографии “Техника физикохимического исследования” он отразил самый современный в то время научный уровень постановки эксперимента, описал технику и методы проведения исследований при высоких и низких температурах, в вакууме, возможности исследования электронных приборов, приемы стекловидных работ, фотографирование и т.п. Книга трижды переиздавалась.

Результаты научно-исследовательской и педагогической деятельности К.В. Чмутова в Военной академии химзащиты нашли отражение в книге “Физико-химические основы противогазного дела”, написанной им совместно с М.М. Дубининым (1939 г.)

В 1940 г. К.В. Чмутов защитил докторскую диссертацию “Сорбционные явления в капиллярных системах” и был утвержден в ученом звании профессора. В 1943 г. он был назначен начальником кафедры коллоидной химии академии и занимал эту должность до 1950 г. В эти годы под его руководством выполнены значительные исследования по диффузионной кинетике, установлен механизм диффузии красителей в желатиновых слоях, предложены методы оптимизации этого процесса, нашедшие применение в производстве кино- и фотоматериалов.

С 1950 г. и до конца жизни К.В. Чмутов работал в Институте физической химии АН СССР, где в 1951 г. он возглавил организованную им лабораторию хроматографии, преобразованную в 1974 г. в отдел хроматографии. С 1950 г. начинается плодотворная работа К.В. Чмутова в области хроматографии и ионного обмена. Под его руководством исследованы закономерности статистики,

динамики и кинетики ионообменной и молекулярной сорбции.

В 1953 г. К.В. Чмутова избрали членом-корреспондентом АН СССР. Фундаментальные исследования равновесия, динамики и кинетики сорбции хроматографии на цеолитах и ионитах были подчинены главной идее – интенсификации сорбционных процессов. К.В. Чмутов сконцентрировал основное внимание на препаративном и промышленном применении хроматографии в условиях интенсивного ведения процессов при больших нагрузках, температурах, скоростях. В работах К.В. Чмутова и сотр. установлено, что в ряде случаев наибольшая интенсификация препаративных хроматографических процессов получения чистых веществ достигалась при переходе от прояснительного режима к вытеснительному (при исключительно высокой чистоте выделяемых продуктов).

К.В. Чмутов был разносторонним ученым, приложившим свой талант к разработке ряда направлений физической химии. Но основные его интересы сосредоточились на изучении и развитии процессов сорбции и хроматографии. По существу этими двумя проблемами он занимался всю свою творческую жизнь. Он автор шести книг и около 450 статей (совместно с сотрудниками).

Со дня основания комиссии по хроматографии, ставшей затем Научным советом по хроматографии АН СССР, К.В. Чмутов бессменно руководил этой организацией, объединившей всех хроматографистов страны и установившей широ-

кие международные связи. Около 20 лет К.В. Чмутов был членом редколлегий и заместителем Главного редактора “Журнала физической химии”, членом редколлегий международного журнала “Journal of Chromatography”. Большую работу он вел в обществе “Знание” и во Всесоюзном химическом обществе им. Д.И. Менделеева. Особо следует отметить роль К.В. Чмутова в популяризации хроматографии.

Отличительными чертами К.В. Чмутова как ученого были исключительное трудолюбие и научная добросовестность, умение работать с молодежью, высокое экспериментальное мастерство. Ему были присущи лучшие человеческие качества: благородство, неизменная доброжелательность, скромность, принципиальность, умение считаться с чужими мнениями и взглядами.

Круг интересов К.В. Чмутова был исключительно разнообразным: литература, поэзия, искусство, фотография. Он все умел и любил делать собственными руками. Теплая душевная атмосфера, полная юмора, неизменно создавалась вокруг К.В. Чмутова. Особое очарование придавало ему умение в самых, казалось бы, неожиданных случаях написать юмористические стихи, нередко с прекрасным научным подтекстом, нарисовать дружеский шарж или карикатуру, отражающие самое существо человека или ситуации.

Замечательный ученый, большой и скромный человек, таким останется Константин Васильевич Чмутов в истории науки и в памяти учеников, друзей и всех, кто его знал.

Сдано в набор 20.02.2002 г.

Подписано к печати 17.06.2002 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 8.9 тыс.

Уч.-изд. л. 24.9

Бум. л. 12.0

Тираж 365 экз.

Зак. 6417

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