

Том 76, Номер 10

ISSN 0044-4537
Октябрь 2002



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 76 № 10 2002 Октябрь

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. Полтораки, А.Я. Розовский,
Н.Ф. Степанов (*ответственный секретарь*), Р.З. Сагдеев,
М.С. Сафонов, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова,
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, Марононский пер., 26
тел. 238-21-88
e-mail: belenkina@mtu-net.ru

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

СОДЕРЖАНИЕ

Том 76, номер 10, 2002

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Термодинамические характеристики донорно-акцепторного взаимодействия
цинк(II)тетрафенилпорфирина с азотсодержащими гетероциклами
Н. Ш. Лебедева, А. И. Вьюгин, Н. А. Павлычева 1735
- Термодинамические свойства ураносиликата натрия
Н. В. Карякин, Г. Н. Черноруков, А. С. Бондарева, В. Е. Кортиков 1739
- Статистическая термодинамика жидких растворов углерода в железе
Л. А. Большой, В. Н. Суслов 1744
- Оценка термодинамических свойств фаз
в системах Ln–Pd (Ln = Y, Nd, Gd, Tb, Ho, Er и Tm)
И. А. Успенская, В. И. Горячева, Р. В. Шерстень, И. Б. Куценок 1748

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Кинетика щелочного гидролиза бутилацетата
в растворителях вода–1,4-диоксан
М. Ю. Панов, О. Б. Соколова 1754
- Гидроксирование пропана пероксидом водорода
на перфтортетрафенилпорфирине Fe(III), нанесенном на оксид алюминия
А. А. Аббасов, С. З. Зулъфугарова, Л. М. Гасанова, Т. М. Нагиев 1758

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Границы применимости правила аддитивности инкрементов
энергии Гиббса функциональных групп для описания
и прогнозирования распределения органических
неэлектролитов между *n*-октаном и водой
С. М. Лецев 1765
- Корреляции термодинамических параметров растворения
фуллерена C₆₀ со свойствами неводных растворителей
А. Н. Кинчин, А. М. Колкер, Н. И. Исламова 1772
- Растворимость пропилбензола и гексана
в воде в зависимости от температуры
Ю. А. Миргород 1776
- Влияние сульфат-ионов на ЯМР-релаксацию
в водных растворах солей Cu(II) и Mn(II)
В. Е. Зорин, А. Г. Лундин 1780
- Гидратация этанола в застеклованных водных растворах
В. Е. Зорин, А. Г. Лундин 1784

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Влияние состава водно-органических сред на эффективность
образования эксимеров полициклических ароматических
углеводородов в синглетных и триплетных состояниях
*Г. В. Мельников, С. Н. Штыков, Л. С. Штыкова,
И. Ю. Горячева, Е. В. Абрамова* 1790
- Колебательная и ориентационная релаксации,
парные угловые корреляции молекул в жидком хлорбензоле
И. С. Перельгин, С. В. Тучков, Л. В. Ланишина 1794

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Набухание каучука в различных растворителях <i>Р. Г. Макитра, Е. А. Загладько</i>	1797
Влияние окисления активированного углеродного волокна на его адсорбционные свойства <i>Н. В. Ковалева, А. И. Бавер, И. А. Бардина</i>	1802
Сорбция примесей из расплава натрия в динамических условиях <i>Н. Г. Богданович, А. Г. Карабаш, В. С. Копылов, В. П. Емельянов, В. Д. Шумская, А. Б. Соколов, Е. А. Кочеткова</i>	1806

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Особенности обмена H^+ – Cu^{2+} на электронокатионообменнике с ультрадисперсной медью <i>Т. А. Кравченко, Е. В. Золотухина, В. А. Крысанов</i>	1812
Развитие концепции идеального каскада в жидкостной экстракции <i>В. П. Чижков, Н. В. Стерхов</i>	1818
Распределение малорастворимых в воде ароматических соединений в системе вода–полимер <i>Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Ю. А. Ершов</i>	1822

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Термоинактивация, стабильность и активность олигомерных ферментов <i>О. М. Полтораки, Е. С. Чухрай</i>	1836
Концентрационная денатурация ДНК в бессолевым растворах <i>О. В. Давыдова, А. Г. Козлов, С. И. Каргов</i>	1847

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Влияние щелочи на азотфиксирующую активность системы $Ti(OH)_3$ – $Mo(OH)_3$ <i>Н. Т. Денисов, С. И. Кобелева, А. Ф. Шестаков</i>	1851
Кинетика выделения растворенного кислорода при дегазации ВТСП-керамики $(Bi_{0.8}Pb_{0.2})_2Sr_{1.7}Ca_{1.3}Cu_2O_y$ <i>Л. А. Андреев, О. Н. Петрова</i>	1855
Спинодальное предрасслоение и “графитондное мерцание” в жидком чугуна <i>В. В. Плошкин</i>	1862
Описание реологических свойств структурированных дисперсных систем (метод анализа размерностей) <i>Г. А. Григорьев, Ю. Ю. Столяров, Г. Р. Аллахвердов, О. В. Азарова</i>	1866
Взаимное влияние радиальных и поступательных пульсаций кавитационного пузырька <i>И. М. Маргулис, М. А. Маргулис</i>	1871

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Спин-спиновая релаксация водных кластеров Na^+ и K^+ по данным спектроскопии ЯМР ^{17}O <i>Г. Р. Окроян, Д. Ф. Кушнарев, Г. А. Калабин, А. Г. Пройдаков</i>	1881
Энтропия агрегации холестерина в воде <i>К. Б. Тыныштыкбаев, Н. К. Кенишинбаев, А. Л. Даутов</i>	1884
Влияние природы галогена на мезоморфизм ацетиленовых соединений <i>М. Е. Агельменев, К. Т. Бажиков, З. М. Мулдахметов, М. Ю. Сизых</i>	1886
Термогравиметрическое исследование десорбции малых молекул с поверхности магнетита <i>А. В. Блинов, Н. Ш. Лебедева, Н. А. Павлычева, В. В. Королев</i>	1889

Железосодержащие цеолиты – катализаторы селективного окисления метанола <i>Е. В. Макишина, А. Л. Кустов, Б. В. Романовский</i>	1892
Хроматографическое удерживание, разделение и адсорбция мезо-тетрагексилпорфирина и его комплексов с Zn(II) и Pd(II) в системе ацетонитрил–этилацетат–нуклеосил C ₁₈ <i>М. И. Уварова, Г. Д. Брыкина, Т. В. Афанаскина, О. А. Шпигун</i>	1895
Расчет энтальпий образования соединений $La_2Li_{0.5}M_{0.5}^{3+}O_4$ (M = Co, Ni, Cu), $La_2Co_xCu_{1-x}O_{4+\delta}$ и $Sr_{2-x}La_xFeO_4$ со структурой типа K ₂ NiF ₄ из простых оксидов <i>Л. А. Резницкий, С. Е. Филиппова</i>	1898
Давление пара над заряженной каплей <i>В. Б. Лапшин, М. Ю. Яблоков, А. А. Палей</i>	1901
<hr/>	
ХРОНИКА	
Олег Георгиевич Ларионов (К 70-летию со дня рождения)	1904
<hr/> <hr/>	

Сдано в набор 22.04.2002 г.	Подписано к печати 19.08.2002 г.	Формат бумаги 60 × 88 ¹ / ₈
Офсетная печать	Усл. печ. л. 22.0	Усл. кр.-отг. 8.2 тыс.
	Уч.-изд. л. 22.9	Бум. л. 11.0
	Тираж 413 экз.	Зак. 6593

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

Contents

Vol. 76, No. 10, 2002

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- The Thermodynamic Characteristics of Donor–Acceptor Interactions between Zinc(II)tetraphenylporphyrin and Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds
N. Sh. Lebedeva, A. I. V'yugin, and N. A. Pavlycheva 1735
- The Thermodynamic Properties of Sodium Uranosilicate
N. V. Karyakin, G. N. Chernorukov, A. S. Bondareva, and V. E. Kortikov 1739
- Statistical Thermodynamics of Liquid Solutions of Carbon in Iron
L. A. Bol'shov and V. N. Suslov 1744
- Estimation of the Thermodynamic Properties of Phases in the Ln–Pd Systems (Ln = Y, Nd, Gd, Tb, Ho, Er, and Tm)
I. A. Uspenskaya, V. I. Goryacheva, R. V. Shersten', and I. B. Kutsenok 1748
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- The Kinetics of Alkaline Hydrolysis of Butyl Acetate in Water–1,4-Dioxane Solvents
M. Yu. Panov and O. B. Sokolova 1754
- Hydroxylation of Propane with Hydrogen Peroxide on Fe(III) Perfluorotetraphenylporphyrin Deposited on Alumina
A. A. Abbasov, S. Z. Zul'fugarova, L. M. Gasanova, and T. M. Nagiev 1758
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- The Applicability Limits of Using the Additivity Rule for Gibbs Energy Increments of Functional Groups in Describing and Predicting the Distribution of Organic Nonelectrolytes between *n*-Octane and Water
S. M. Leshchev 1765
- Correlations between the Thermodynamic Parameters of Solution of Fullerene C₆₀ and the Properties of Nonaqueous Solvents
A. N. Kinchin, A. M. Kolker, and N. I. Islamova 1772
- The Solubilities of Propylbenzene and Hexane in Water as Functions of Temperature
Yu. A. Mirgorod 1776
- The Influence of Sulfate Ions on NMR Relaxation in Aqueous Solutions of Cu(II) and Mn(II) Salts
V. E. Zorin and A. G. Lundin 1780
- Hydration of Ethanol in Vitrified Aqueous Solutions
V. E. Zorin and A. G. Lundin 1784
-

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

- The Influence of the Composition of Aqueous–Organic Media on the Effectiveness of Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Excimers in Singlet and Triplet States
G. V. Mel'nikov, S. N. Shtykov, L. S. Shtykova, I. Yu. Goryacheva, and E. V. Abramova 1790
- Vibrational and Orientation Relaxations and Pair Angular Correlations of Molecules in Liquid Chlorobenzene
I. S. Pereygin, S. V. Tuchkov, and L. V. Lanshina 1794
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

- Rubber Swelling in Various Solvents
R. G. Makitra and E. A. Zaglad'ko 1797
- The Influence of Oxidation of Activated Carbon Fiber on Its Adsorption Properties
N. V. Kovaleva, A. I. Bayer, and I. A. Bardina 1802
- Sorption of Impurities from Molten Sodium under Dynamic Conditions
*N. G. Bogdanovich, A. G. Karabash, V. S. Kopylov, V. P. Emel'yanov,
V. D. Shumskaya, A. B. Sokolov, and E. A. Kochetkova* 1806
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

- H⁺-Cu²⁺ Exchange on an Electron-Cation Exchanger Containing Copper Ultrafine Particles
T. A. Kravchenko, E. V. Zolotukhina, and V. A. Krysanov 1812
- Development of the Concept of Ideal Cascade in Liquid Extraction
V. P. Chizhkov and N. V. Sterkhov 1818
- Distribution of Poorly Soluble-in-Water Aromatic Compounds in Water-Polymer Systems
Yu. A. Mikheev, L. N. Guseva, and Yu. A. Ershov 1822
-

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

- Thermal Inactivation, Stability, and Activity of Oligomer Enzymes
O. M. Poltorak and E. S. Chukhrai 1836
- Concentration-induced Denaturation of DNA in Salt-Free Solutions
O. V. Davydova, A. G. Kozlov, and S. I. Kargov 1847
-

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

- Effect of an Alkali on the Nitrogen-Fixing Activity of the Ti(OH)₃-Mo(OH)₃ System
N. T. Denisov, S. I. Kobeleva, and A. F. Shestakov 1851
- Solubility of Oxygen in (Bi,Pb)-2212 Cuprate
L. A. Andreev and O. N. Petrova 1855
- Spinodal Pre-Unmixing and Graphitoid Flickering in Liquid Cast Iron
V. V. Ploshkin 1862
- Description of Rheological Properties of Structured Disperse Systems by the Dimensional Analysis
G. A. Grigor'ev, Yu. Yu. Stolyarov, G. R. Allakhverdov, and O. V. Azarova 1866
- Interplay between Radial and Translational Pulsations of a Cavitation Bubble
I. M. Margulis and M. A. Margulis 1871
-

SHORT COMMUNICATIONS

- Spin-Spin Relaxation of Aqueous Clusters of Na⁺ and K⁺ as Studied by ¹⁷O NMR Spectroscopy
G. R. Okroyan, D. F. Kushnarev, G. A. Kalabin, and A. G. Proidakov 1881
- Entropy of Aggregation of Cholesterol Molecules in Water
K. B. Tynyshtykbayev, N. K. Kenshinbaev, and A. L. Dautov 1884
- Effect of Halogen Atoms on the Mesomorphism of Acetylene Compounds
M. E. Age'l'menev, K. T. Bazhikov, Z. M. Muldakhmetov, and M. Yu. Sizykh 1886
- A Thermogravimetric Study of the Evaporation of Small Molecules from the Magnetite Surface
A. V. Blinov, N. Sh. Lebedeva, N. A. Pavlycheva, and V. V. Korolev 1889
- Iron-Containing Zeolites as Catalysts for Selective Oxidation of Methanol
E. V. Makshina, A. L. Kustov, and B. V. Romanovskii 1892
- Chromatographic Retention, Separation, and Adsorption of *meso*-Tetrahexylporphyrin and Its Complexes with Zn(II) and Pd(II) in the Acetonitrile-Ethyl Acetate-Nucleosil S₁₈ System
M. I. Uvarova, G. D. Brykina, T. V. Afanaskina, and O. A. Shpigun 1895

Calculation of the Enthalpies of Formation of $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{M}_{0.5}^{3+}\text{O}_4$
($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), $\text{La}_2\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_{4+\delta}$ and $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeO}_4$ Compounds
with K_2NiF_4 -type Structure from Simple Oxides

L. A. Reznitskii and S. E. Filippova

1898

Vapor Pressure over a Charged Drop

V. B. Lapshin, M. Yu. Yablokov, and A. A. Palei

1901

CHRONICLE

Oleg Georgievich Larionov
(On His 70th Birthday)

1904

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.572.5:547.979.733

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ЦИНК(II)ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА
С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ

© 2002 г. Н. Ш. Лебедева, А. И. Выюгин, Н. А. Павлычева

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

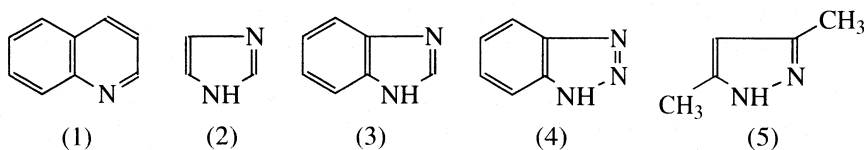
E-mail: nsl@ihnr.polytech.ivanovo.su

Поступила в редакцию 05.07.2001 г.

Впервые методом калориметрического титрования исследованы процессы специфического взаимодействия цинк(II)тетрафенилпорфирина с азотсодержащими гетероциклами и их бензопроизводными в среде органических растворителей. Определены термодинамические характеристики (K_c , ΔH° , ΔS°) исследуемых процессов и состав образующихся комплексов. На основании полученных параметров межмолекулярного взаимодействия проанализировано влияние природы координируемого лиганда и сольватационных эффектов среды.

Неослабевающий интерес исследователей к процессам образования комплексов металлопорфиринов (МП) с имидазолом и его производными обусловлен, в первую очередь, биологической значимостью данного специфического взаимодействия [1, 2]. Цель настоящего исследования – оценка влияния природы гетероцикла (бензозамещения, число и взаимное расположение гетероатомов) на эффективность его связывания металлопорфири-

ном. В качестве объектов исследования выбраны: симметрично замещенный цинк(II)тетрафенилпорфирин (ZnТФП), не имеющий периферийных заместителей, способных специфически взаимодействовать с молекулами растворителя и азотсодержащими лигандами, гетероциклы и их бензозамещенные: хинолин (1), имидазол (2), бензимидазол (3), бензотриазол (4), 3,5-диметилпиразол (5):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ZnТФП синтезировали по известным методикам [3] и подвергали хроматографической очистке на оксиде алюминия IV степени активности по Брокману (элюент – бензол). ZnТФП выкристаллизовывали гексаном и сушили в вакууме при 343–353 К до постоянной массы с целью удаления молекул растворителя. Чистоту ZnТФП контролировали по электронным спектрам поглощения, показавшим хорошее соответствие с литературными данными [3].

Исследуемые гетероциклические соединения очищали двойной перекристаллизацией из воды (бензимидазол, 3,5-диметилпиразол) и бензола (имидазол). Полученные кристаллические вещества сушили в пистолете Фишера при 300–330 К. Бензотриазол “х.ч.” сублимировали в вакууме.

Чистоту образцов контролировали термогравиметрически (дериватограф 1000 D, МОМ, Венгрия), температуры плавления и деструкции соответствовали литературным данным [4]. Хинолин подвергали дополнительной очистке в соответствии с рекомендациями [5]. Растворители: C_6H_6 , CCl_4 марки “ос.ч.” подвергали очистке, осушая молекулярными ситами 4 Å с последующей перегонкой. Чистоту растворителей определяли хроматографически (99.97% для C_6H_6 и CCl_4).

Исследования проводили на автоматическом дифференциальном калориметре титрования [6] при 298.15 К. В ячейку помещали раствор титранда ZnТФП в C_6H_6 или CCl_4 , который готовили весовым методом. Концентрацию ZnТФП в различных опытах варьировали от 10^{-6} до 10^{-3} моль/кг. В дозатор помещали раствор титранта: молекулярный

Таблица 1. Термодинамические характеристики процессов взаимодействия цинк(II)тетрафенилпорфирина с азотсодержащими гетероциклами в C_6H_6 и CCl_4 при 298.15 К (ΔH° , кДж/моль; ΔS° , Дж/(моль К))

Лиганд	C_6H_6			CCl_4		
	K_c	$-\Delta H^\circ$	ΔS°	K_c	$-\Delta H^\circ$	ΔS°
Пиридин [11]	3763	33.38	-24	19719	32.04	-25
Хинолин	1625	3.131	51	631	8.78	24
				261	2.37	38
				6996	78.51	-189
Имидазол	54 167	83.14	-188	2865	8.4	38
				4332	71.43	-170
Бензимидазол	2535	51.61	-108	2868	3.60	54
				5626	1.371	67
Бензотриазол	830	3.238	45	5626	1.371	67
3,5-Диметилпиразол	11 354	19.67	11	32204	13.48	41

лиганд в C_6H_6 или CCl_4 (0.2–0.5 моль/кг). Для пересчета молярных концентраций в молярные пикнометрически измеряли плотности соответствующих растворов при 298.15 К. Расчет термодинамических характеристик (K_c , выраженной в единицах молярности, и ΔH°) процессов взаимодействия ZnТФП с молекулярными лигандами на основании экспериментальных кривых титрования (Q^{exp}) проводили по программе типа "KALORY" [7]. С целью исключения наличия возможных локальных минимумов функции $\Sigma(Q_n^{exp} - Q_n^{cal})^2$ для каждой исследуемой системы был построен и проанализирован профиль этой функции. Для всех изученных систем был выявлен один минимум функции $\Sigma(Q_n^{exp} - Q_n^{cal})^2$, что подтверждает достоверность определенных по программе термодинамических характеристик процесса.

Объем координируемых лигандов рассчитывали в соответствии с рекомендациями [8]. В качестве меры мобильности зарядов в молекулах исследованных лигандов использовали ориентационную и электронную поляризацию, рассчитанную в соответствии с рекомендациями [9]. Физико-химические параметры молекулярных лигандов и термодинамические характеристики исследуемых процессов стандартизировались в соответствии с рекомендациями [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены полученные термодинамические характеристики процессов координации молекулярных лигандов ZnТФП в бензоле и четыреххлористом углероде, а также наши данные для системы, содержащей пиридин [11]. Проведенное исследование показало, что все изученные гетероциклические лиганды образуют термодинамически устойчивые комплексы с ZnТФП, причем в бензоле процесс протекает с образова-

нием монолигандных комплексов. Замена бензола на четыреххлористый углерод в случае хинолина, имидазола и бензимидазола приводит к образованию комплексов ZnТФП · 2L. Влияние природы сольватирующей среды отражается не только на составе образующихся молекулярных комплексов, но и на их устойчивости и энергетической составляющей взаимодействия металлопорфирина – лиганд. Ранее было показано [12], что цинк(II)тетрафенилпорфирин с бензолом образует комплекс состава 1 : 2. Известно, что в π - π -комплексах металлопорфиринов с ароматическими молекулами растворителя последние преимущественно расположены над и под транс-лежащими пиррольными фрагментами порфиринового макрокольца [13], но в ряде случаев могут быть смещены и могут стерически блокировать реакционный центр металлопорфирина [14]. Более экзотермичный процесс координации лигандов ZnТФП в бензоле, чем в хлороформе, позволяет предположить, что в составе π - π -комплексов ZnТФП · 2 C_6H_6 ароматические молекулы не блокируют реакционный центр МП и не препятствуют тем самым координации азотсодержащих лигандов. В противном случае взаимодействие ZnТФП с изученными лигандами сопровождалось бы дополнительными энергетическими затратами, обусловленными удалением молекул бензола из состава специфического π - π -комплекса.

Анализ результатов данного исследования (табл. 1) выявил существенную зависимость полученных термодинамических параметров от природы азотсодержащих лигандов. Так, замена пиридина на хинолин, имидазола на бензимидазол наряду с образованием менее термодинамически прочных комплексов ZnТФП · nL приводит и к менее экзотермичному протеканию процесса координации в случае бензопроизводных. Данный факт свидетельствует о том, что конденсация гетероциклов с бензольным ядром неблагоприятно

влияет на эффективность комплексообразования $ZnTФП \cdot nL$. Это, по-видимому, обусловлено как уменьшением электронной плотности на атоме азота вследствие аннелирования [15], так и стерическими препятствиями, возникающими при координации более крупных молекул.

Термодинамические характеристики, полученные для систем, содержащих бензимидазол и бензотриазол, свидетельствуют о том, что они в значительной степени зависят от числа атомов азота в гетероцикле. Увеличение числа атомов азота в гетероцикле при замене бензимидазола на бензотриазол приводит к образованию менее устойчивых комплексов и менее экзотермичному протеканию процесса координации лигандов (табл. 1). Аналогичные закономерности были получены в работе [16] при изучении хлоргидратов ди- и триазолов. Сходный характер установленных зависимостей позволят предположить, что причиной наблюдаемых закономерностей является понижение основных свойств триазолов по сравнению с диазолами. Вероятно, в определении электронодонорной способности триазолов большее значение приобретает взаимное влияние неподеленных электронных пар гетероатомов и π -электронного секстета кольца.

Термодинамические характеристики процесса координации молекулярных лигандов, имеющих в составе молекул одинаковое число атомов азота, например, имидазол и 3,5-диметилпиразол, оказываются весьма чувствительными к взаимному расположению гетероатомов (табл. 1). Так, процесс координации алкилпроизводного пиразола энергетически менее предпочтителен, чем процесс координации имидазола. Очевидно, это обусловлено большей электронодонорной способностью имидазола, по сравнению 3,5-диметилпиразолом, для которого соседнее расположение атомов азота в молекуле приводит к электростатическому взаимодействию неподеленной электронной пары пиридинового азота с протоном пиррольного атома азота [17]. Кроме того, расположенные рядом два атома азота, в силу своей электроотрицательности, являются источниками сильного отрицательного индукционного эффекта. Индукционное взаимное влияние атомов азота в случае молекул имидазола будет меньше, так как известно, что с увеличением количества σ -связей между гетероатомами индукционный эффект затухает [18].

Следует отметить, что наибольшей термодинамической устойчивостью в бензоле характеризуются комплексы $ZnTФП$ с имидазолом и 3,5-диметилпиразолом. Столь высокие значения K_c данных комплексов позволяют предположить наличие дополнительного взаимодействия между порфириновым макроциклом (атомом азота реакционного центра металлопорфирина) и NH-группой соответствующего лиганда. Образование водородной

связи между атомами реакционного центра металлопорфирина и аксиальными лигандами, имеющими близко расположенную к нему NH-группу, было установлено и в других работах [19, 20].

Координационная способность $ZnTФП$ по отношению к азотсодержащим гетероциклам уменьшается в следующем ряду лигандов: $2 > 5 > \text{пиридин} > 3 > 1 > 4$, при этом тенденция к уменьшению энтальпийной составляющей исследуемого координационного взаимодействия проявляется в ряду: $2 > 3 > \text{пиридин} > 5 > 4 \geq 1$. В то время как по результатам исследования протолитических равновесий этих соединений в газовой фазе и растворах основность уменьшается в следующем ряду гетероциклов: $2 > 3 > \text{пиридин} > 1 > 5 > 4$. Очевидно, что при исследовании донорно-акцепторного взаимодействия металлопорфирина – электронодонорный лиганд, кроме электронодонорной способности, необходимо учитывать и другие физико-химические параметры координируемых лигандов.

Образование молекулярных комплексов $ZnTФП$ с азотсодержащими лигандами различного состава при использовании в качестве среды четыреххлористого углерода не позволило провести корреляционный анализ зависимости свойств образующихся комплексов от физико-химических параметров координируемых лигандов в данном растворителе. К сожалению, для исследуемых соединений, за исключением пиридина и имидазола, отсутствуют величины сродства основания к протону, измеренные в газовой фазе, поэтому в качестве меры электронодонорной способности использовались эмпирические характеристики электронодонорной способности, включающие в себя “эффекты среды” – константы основности pK_{BH^+} , имеющиеся для всех изученных азотсодержащих гетероциклов [15, 16, 21]. Корреляционные зависимости термодинамической устойчивости комплексов $ZnTФП \cdot L$ и изменения энтальпии в процессе координации лигандов $ZnTФП$ в бензоле выглядят следующим образом (табл. 2):

$$K_c = (0.533 \pm 0.4)pK_{BH^+} + (1.641 \pm 1.5)V_w + (-2.144 \pm 1.5)P_{эл} + (0.529 \pm 0.4)P_{ор}, \quad (1)$$

$$\Delta H = (-0.762 \pm 0.1)pK_{BH^+} + (-1.105 \pm 0.5)V_w + (1.458 \pm 0.5)P_{эл} + (-0.571 \pm 0.1)P_{ор}. \quad (2)$$

Полученные значения коэффициентов множественной корреляции и дисперсии адекватности $s_{ад} = 0.645$, $R = 0.91$ (уравнение (1)) и $s_{ад} = 0.21$, $R = 0.99$ (уравнение (2)) свидетельствуют о неудовлетворительном описании данными корреляционными уравнениями термодинамики изучаемых процессов в бензоле.

Ранее были получены удовлетворительные корреляционные соотношения между константа-

Таблица 2. Выраженные в натуральном масштабе (I) и нормированные (II) физико-химические термодинамические характеристики процессов взаимодействия цинк(II)тетрафенилпорфирина с азотсодержащими гетероциклами в C_6H_6 при 298.15 К

Лиганд	$pK_{ВН}^+$		V_w		$P_{эл}$		$P_{ор}$		K_c	ΔH°
	I	II	I	II	I	II	I	II	II	II
Пиридин	5.17	0.365	45	-0.856	2.46	-0.771	99.04	-0.946	-0.414	-0.033
Хинолин	4.85	0.215	70	1.224	4.02	1.225	103.59	-0.909	-0.517	0.942
Имидазол	7.03	1.239	37	-1.510	1.94	-1.436	301.74	0.687	2.007	-1.637
Бензимидазол	5.53	0.534	62	0.571	3.66	0.771	332.34	0.933	-0.473	-0.620
Бензотриазол	1.17	-1.515	58	0.268	3.41	0.443	352.43	1.095	-0.555	0.939
3,5-Диметилпиразол	2.61	-0.838	59	0.303	2.88	0.232	109.19	-0.859	-0.049	0.409

Примечание. Размерности: V_w , см³/моль; $P_{эл} \times 10^{-5}$, м³.

ми устойчивости комплексов цинк(II)тетрафенилпорфирина с малыми органическими молекулами (амидами, аминами, эфирами, альдегидами, кетонами) и физико-химическими свойствами координируемых лигандов. Полученные в данной работе результаты показали, что применение модели донорно-акцепторного взаимодействия по отношению к молекулярным комплексам металлопорфиринов с гетероциклами неправомерно. Это связано, в первую очередь, с тем, что для некоторых систем (имидазол, 3,5-диметилпиразол) межмолекулярное взаимодействие осуществляется не только между центральным атомом металла и пиридиновым атомом азота лиганда, но имеет место и дополнительная стабилизация комплекса за счет образования водородной связи между NH-группой лиганда и атомами азота реакционного центра металлопорфирина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уайт А., Хендлер Ф., Смит Э и др. Основы биохимии М.: Мир, 1981. Т. 3. С. 1218.
2. Izaat R.M., Bradshaw S.S., Pawlak K. // Chem. Rev. 1992. V. 92. № 6. P. 1261.
3. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. 333 с.
4. White E.N., Kilpatrick M. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. № 10. P. 1044.
5. Вайсбергер А. Органические растворители. М.: Мир, 1976. 447 с.
6. Лебедева Н.Ш., Михайловский К.В., Вьюгин А.И. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1147.
7. Ai-tong Chen, Wadso I. // J. Biochem. Biophys. Met. 1982. V. 6. P. 307.
8. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
9. Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А. Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968. 248 с.
10. Фёрстер Э., Рёнци Б. /Методы корреляционного и регрессионного анализа: Руководство для экономистов / Пер. с нем. В.М. Ивановой. М.: Финансы и статистика, 1983. 302 с.
11. Zilenkiewicz W., Lebedeva N.Sh., Antina E.V. et al. // J.Sol.Chem.1998. V. 27. № 10. P. 879.
12. Вьюгин А.И., Антина Е.В., Чернышев Д.В., Крестов Г.А. // Изв. АН Сер. хим. 1992. № 7. С. 1545.
13. Shiedt W.R., Kastuer M.E., Hatano K // Inorg.Chem. 1978. V. 17. № 3. P. 706.
14. Fulton G.P., La Mar G.N. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 8. P. 2124.
15. Лопырев В.А., Ларина Л.И., Вакульская Т.И. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 5. С. 769.
16. Колдобский Г.И., Островский В.А. // Химия гетероцикл. соединений. 1988. № 5. С. 579.
17. Иванский В.И. // Химия гетероциклических соединений. М.: Высш. школа. 1978. 559 с.
18. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979. 520 с.
19. Yamamoto Y., Nanai N., Chujo R., Inoue Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1991. V. 64. P. 3199.
20. Zhang Y., Jones J.G., Sweigart A. // Inorg. Chem. Acta. 1989. V. 166. P. 85.
21. Островский В.А., Колдобский Г.И. Слабые органические основания. Л.: Изд-во ЛГУ, 1990. 152 с.

УДК 541.11:536.631

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНОСИЛИКАТА НАТРИЯ

© 2002 г. Н. В. Карякин, Г. Н. Черноруков, А. С. Бондарева, В. Е. Кортиков

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: egor@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 21.11.2001 г.

С использованием метода реакционной калориметрии определена стандартная энтальпия образования кристаллического ураносиликата натрия при 298.15 К. Методом адиабатической вакуумной калориметрии изучена температурная зависимость его теплоемкости в интервале 7–300 К. По полученным данным рассчитаны стандартные энтропия и функция Гиббса образования изученного соединения при 298.15 К.

Силикаты урана – одни из самых распространенных минеральных образований этого радиоактивного элемента. Однако публикации, посвященные данным соединениям, затрагивают лишь вопросы геохимии урана, структурной неорганической химии, синтеза, термической и химической устойчивости. Сведения о термодинамических свойствах данных соединений, представляющие большой научный и практический интерес, в литературе отсутствуют. В настоящей работе приведены результаты определения стандартной энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$) при 298.15 К кристаллического ураносиликата натрия $\text{NaHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также результаты изучения зависимости его изобарной теплоемкости (C_p) в интервале 7–300 К.

Гидротермальный синтез и исследование ураносиликата натрия методами химического анализа, рентгенографии, ИК-спектроскопии и термографии подробно описаны в [1]. Суммарное содержание примесей в исследуемом образце не превышало 1.5 мас. %.

Энтальпии химических реакций определяли в адиабатическом калориметре конструкции С.М. Скуратова, принципы работы которого подробно изложены в [2]. Все эксперименты проводили в тонкостенной тefлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего, объемом 5 см³, в который помещали навески исследуемых веществ, и внешнего, объемом 15 см³, с раствором фтористоводородной кислоты (13 см³). Смешивание реагентов осуществляли путем выбивания дна внутреннего сосуда при помощи бойка. Тefлоновую ампулу помещали в тонкостенный медный цилиндр, на внешней поверхности которого расположены нагреватель ($R = 40$ Ом) и шесть спаев медь-константановых термобатарей. Другие шесть спаев размещены на внутренней поверхности медного стакана с крышкой, помещаемого в адиабатическую оболочку – сосуд, наполненный

водой и снабженный нагревателем и мешалкой. Изменение температуры в опытах регистрировали платиновым термометром сопротивления и цифровым вольтметром Щ-1516, включенным в мостовую схему. Погрешность определения изменения температуры составляла $\pm 1 \times 10^{-3}$ К.

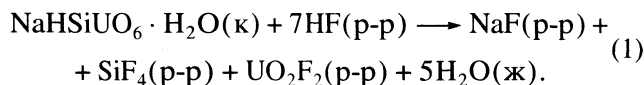
В каждом опыте находили энергетический эквивалент калориметра, используя стандартную схему измерения работы электрического тока. Время измеряли с точностью до 0.1 с, что составляло менее 0.02% от периода пропускания тока (600 с). Падение напряжения на нагревателе калориметрической ампулы и эталонной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

Для оценки случайной погрешности измерений определяли стандартную энтальпию растворения KCl (марки “ос.ч.”) в бидистиллированной воде при 298.15 К (0.278 моль KCl в 1000 г H₂O). Среднее значение из результатов 11 опытов составило 17.49 ± 0.10 кДж/моль (соответствующее литературное значение равно 17.58 ± 0.34 кДж/моль [3]). Суммарная относительная погрешность, зависящая от величины тепловыделения, а также чистоты и однородности исследуемых образцов, составляла 1.0–1.5%. Погрешности приведенных в работе $\Delta_f H^\circ(298)$ выражены доверительным интервалом с вероятностью 95%. Суммарную погрешность расчета стандартной энтальпии образования изученного соединения определяли с учетом закона сложения ошибок.

Для расчета стандартной энтальпии образования ураносиликата натрия были выбраны две различные термодинамические схемы.

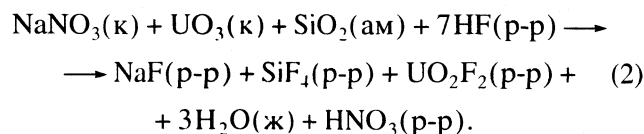
Схема 1

При 298.15 К определяли энтальпию реакции кристаллического $\text{NaHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с водным раствором фтористоводородной кислоты:



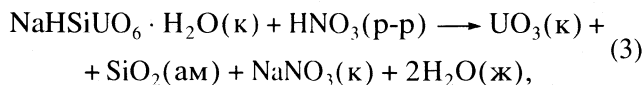
Соотношение реагентов было равным 1 моль $\text{NaHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 173 моль HF : 533 моль H_2O . Средний результат из пяти параллельных измерений ($-400.53, -398.65, -401.99, -401.85, -398.68$ кДж/моль) составил $\Delta_r H^\circ(298) = -400.34 \pm 2.03$ кДж/моль.

При тех же условиях определяли энтальпию реакции стехиометрической смеси кристаллических нитрата натрия, оксида урана (VI) и аморфного мелкодисперсного оксида кремния квалификации “ч.д.а.”, “х.ч.” и “х.ч.” соответственно с водным раствором фтористоводородной кислоты:



Средний результат из пяти параллельных измерений ($-236.43, -239.16, -236.07, -236.68, -239.40$ кДж/моль) составил $\Delta_r H^\circ(298) = -237.55 \pm 1.99$ кДж/моль.

Вычитание уравнения (2) из (1) приводит к схеме следующего процесса:

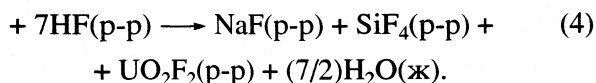
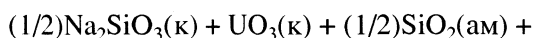


стандартная энтальпия которого по закону Гесса равна $\Delta_r H_3^\circ(298) = \Delta_r H_1^\circ(298) - \Delta_r H_2^\circ(298) = -162.79 \pm 2.84$ кДж/моль. По этой величине и известным стандартным энтальпиям образования (кДж/моль) кристаллических UO_3 (-1228.3 ± 3.0 [4]), NaNO_3 (-468.2 ± 0.5 [3]), аморфного мелкодисперсного SiO_2 (-896.84 ± 1.51 [5]), жидкой воды (-285.84 ± 0.04 [6]) и бесконечно разбавленного водного раствора HNO_3 (-207.40 ± 0.5 [7]) рассчитывали стандартную энтальпию образования кристаллического ураносиликата натрия при 298.15 К:

$$\Delta_f H^\circ(298, \text{NaHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}, \kappa) = -2795.0 \pm 4.5 \text{ кДж/моль.}$$

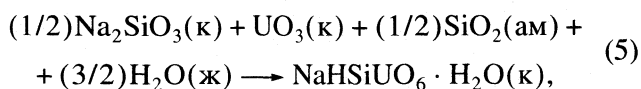
Схема 2

При 298.15 К определяли энтальпию реакции стехиометрической смеси кристаллических метасиликата натрия, оксида урана (VI) и аморфного мелкодисперсного оксида кремния квалификации “х.ч.” с водным раствором фтористоводородной кислоты:



Средний результат из пяти параллельных измерений ($-309.47, -311.37, -309.63, -311.07, -309.17$ кДж/моль) составил $\Delta_r H_4^\circ(298) = -310.14 \pm 1.25$ кДж/моль.

Вычитание уравнения (1) из уравнения (4) приводит к схеме следующего процесса:



стандартная энтальпия которого по закону Гесса равна $\Delta_r H_5^\circ(298) = \Delta_r H_4^\circ(298) - \Delta_r H_1^\circ(298) = 90.20 \pm 2.38$ кДж/моль. По этой величине и известным стандартным энтальпиям образования (кДж/моль) кристаллических Na_2SiO_3 (-1563.6 ± 5.0 [3]), UO_3 (-1228.3 ± 3.0 [4]), аморфного мелкодисперсного SiO_2 (-896.84 ± 1.51 [5]) и жидкой воды (-285.84 ± 0.04 [6]) рассчитывали стандартную энтальпию образования кристаллического ураносиликата натрия при 298.15 К:

$$\Delta_f H^\circ(298, \text{NaHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}, \kappa) = -2797.0 \pm 4.5 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, значения стандартных энтальпий образования ураносиликата натрия, рассчитанные по двум различным схемам, совпадают в пределах погрешностей найденных величин, несмотря на то, что в схеме 1 в качестве энтальпии образования водно-кислотного раствора HNO_3 использовали величину стандартной энтальпии образования бесконечно разбавленного водного раствора той же кислоты. В этой связи в качестве $\Delta_f H^\circ(298)$ изученного соединения приняли среднее значение, равное -2796.0 ± 6.0 кДж/моль.

Теплоемкость кристаллического ураносиликата натрия измеряли при помощи БКТ-3 – адиабатического вакуумного калориметра с компьютерно-измерительной системой АК-6.25 производства ЗАО “Термис”, конструкция и методика работы с которым подробно описаны в [8]. Вещество помещали в калориметрическую ампулу – тонкостенный цилиндрический сосуд из нержавеющей стали объемом 1.5×10^{-6} м³. Температуру измеряли с точностью до 0.01 К железородиевым термометром сопротивления ($R = 100$ Ом), прокалиброванным в соответствии с МТШ-90. Разность температур между ампулой и адиабатической оболочкой контролировали при помощи четырехспайной медь–железо–хромелевой термопары. Чувствительность термометрической схемы составляла 1×10^{-3} К. Энергетический эквивалент калориметра определяли путем измерения теплоемкости калориметрической ампулы, заполненной гелием до давления 10 кПа. Надежность работы калориметра проверяли измерениями теплоемкости эталонных бензой-

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости C_p кристаллического ураносиликата натрия, Дж/(моль К)

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
6.75	0.2778	18.21	6.266	64.52	69.78	180.56	198.3
7.44	0.3602	18.64	6.736	66.93	73.61	186.29	203.3
8.09	0.4798	19.05	7.199	69.34	76.85	192.02	208
8.63	0.5598	19.48	7.639	71.75	80.22	197.75	212.3
9.17	0.6979	19.92	8.071	74.16	83.52	203.47	216.9
9.67	0.7911	20.36	8.508	76.57	86.65	209.21	221
10.15	0.9081	21.37	9.625	78.88	89.68	214.92	225.1
10.63	1.073	23.41	12.04	81.09	92.51	220.64	228.9
11.09	1.205	25.48	14.71	85.16	98.14	226.34	233.1
11.54	1.328	27.59	17.26	90.94	105.7	232.04	236.7
11.99	1.535	29.45	20.03	95.69	112.1	237.75	240.2
12.43	1.694	31.31	22.43	101.44	119.2	243.45	243.8
12.86	1.908	33.45	25.45	106.53	125.5	249.14	247.2
13.28	2.103	35.79	28.65	111.55	131.3	254.81	250.5
13.71	2.342	38.15	32.05	116.96	137.3	260.47	254
14.13	2.673	40.53	35.37	122.76	143.6	266.11	257.1
14.44	2.877	42.91	38.79	128.56	149.7	271.75	260.3
14.86	3.194	45.3	41.99	134.36	155.7	277.38	263.5
15.28	3.523	47.69	45.55	140.16	161.2	282.99	266.4
15.67	3.817	50.09	48.81	145.95	166.7	288.59	269.4
16.09	4.211	52.49	52.43	151.73	172.2	294.5	272.4
16.51	4.61	54.9	55.67	157.52	177.3	300.23	275.3
16.93	5.036	57.3	59.36	163.29	182.4		
17.36	5.414	59.71	62.64	169.07	187.8		
17.79	5.894	62.12	66.45	174.82	192.9		

ной кислоты и синтетического сапфира. Погрешность измерений C_p составляла 2% при $T < 15$ К, 0.5% при $T = 15-40$ К и 0.2% при $T = 40-300$ К.

Измеренная в 97 экспериментальных точках теплоемкость ураносиликата натрия (табл. 1), во всем изученном интервале температур (7–300 К) монотонно возрастает, не проявляя видимых аномалий. Экстраполяцию кривой теплоемкости ураносиликата натрия ниже интервала измерений проводили по уравнению $C_p = 8.926 \times 10^{-4} T^3$, в котором были найдены коэффициент и показатель степени обработкой прямой линии в координатах $C_p/T - T^2$ методом наименьших квадратов в области температур 7–13 К. Полученное уравнение описывает экспериментальные значения C_p ураносиликата натрия при $T = 7-13$ К с погрешностью менее 0.5%. Приняли, что при $T < 7$ К это уравнение описывает теплоемкость вещества с той же точностью.

Численным интегрированием зависимостей $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ вычисляли энтальпии нагревания и абсолютные энтропии ураносиликата на-

трия. Функции Гиббса нагревания для каждой температуры вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Результаты расчетов вместе с усредненными значениями теплоемкости ураносиликата натрия приведены в табл. 2. По абсолютным энтропиям кристаллического ураносиликата натрия (табл. 2) и соответствующих простых веществ (51.30 ± 0.21 – Na [3], 130.520 ± 0.021 – H₂ [9], 18.83 ± 0.08 – Si [5], 50.21 ± 0.17 – U [10], 205.037 ± 0.033 Дж/(моль К) – O₂ [9]) вычисляли стандартную энтропию образования $\text{NaHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

$$\begin{aligned} \Delta_f S^\circ(298, \text{NaHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{к}) = \\ = -742.1 \pm 1.0 \text{ Дж/(моль К)}. \end{aligned}$$

По этой величине и стандартной энтальпии образования ураносиликата натрия рассчитывали его стандартную функцию Гиббса образования при 298.15 К:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(298, \text{NaHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{к}) = \\ = -2575.0 \pm 6.0 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Таблица 2. Термодинамические функции кристаллического ураносиликата натрия

T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль } K)$	$H(T)-H(0), \text{кДж}/\text{моль}$	$S(T), \text{Дж}/(\text{моль } K)$	$-[G(T)-H(0)], \text{кДж}/\text{моль}$
0	0	0	0	0
5	0.1116	0.0001	0.0372	0.000046
10	0.8885	0.0023	0.2977	0.0007
15	3.286	0.0115	1.020	0.0038
20	8.188	0.0396	2.600	0.0124
25	14.05	0.0945	5.024	0.0312
30	20.68	0.1809	8.156	0.0638
35	27.61	0.3014	11.86	0.1137
40	34.71	0.4574	16.01	0.1832
45	41.65	0.6482	20.50	0.2744
50	48.77	0.8742	25.26	0.3886
55	55.92	1.136	30.24	0.5273
60	63.19	1.434	35.41	0.6907
65	70.64	1.768	40.77	0.8818
70	77.93	2.139	46.25	1.099
75	84.75	2.547	51.88	1.345
80	91.20	2.986	57.55	1.618
90	104.6	3.965	69.07	2.251
100	117.7	5.077	80.77	3.000
110	129.5	6.314	92.55	3.867
120	140.6	7.665	104.3	4.851
130	151.2	9.124	116.0	5.953
140	161.3	10.69	127.6	7.171
150	170.6	12.35	139.0	8.504
160	179.5	14.10	150.3	9.951
170	188.5	15.94	161.5	11.51
180	197.8	17.87	172.5	13.18
190	206.4	19.89	183.4	14.96
200	214.2	22.00	194.2	16.85
210	221.6	24.17	204.8	18.84
220	228.7	26.43	215.3	20.94
230	235.3	28.75	225.6	23.15
240	241.6	31.13	235.8	25.46
250	247.7	33.58	245.8	27.86
260	253.7	36.09	255.6	30.37
270	259.4	38.65	265.3	32.98
280	264.8	41.27	274.8	35.68
290	270.1	43.95	284.2	38.47
298.15	274.4	46.17	291.7	40.82
300	275.4	46.67	293.4	41.36

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черноуков Н.Г., Кортиков В.Е. // Радиохимия. 2001. Т. 43. С. 206.
2. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 2. 434 с.
3. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. 10. Ч. 1. 299 с.; Ч. 2. 441 с.
4. Наумов Г.Б., Рыженко В.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
5. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1970. Вып. 4. Ч. 1. 509 с.
6. CODATA Key Values // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. № 1. P. 4–17.
7. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1968. Вып. 3. 221 с.
8. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. P. 623.
9. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1965. Вып. 1. 145 с.
10. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Вып. 8. Ч. 1. 535 с.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.75:541.8:669.154:[546.24+546.72]

**СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
ЖИДКИХ РАСТВОРОВ УГЛЕРОДА В ЖЕЛЕЗЕ**

© 2002 г. Л. А. Большов, В. Н. Суслов

Вологодский государственный технический университет

E-mail: bolshov@mail.vstu.edu.ru

Поступила в редакцию 24.12.2001 г.

Использована решеточная модель жидкого раствора углерода в железе, предполагающая локализацию атомов углерода в октаэдрических междоузлиях модельной гранецентрированной кубической решетки железа. Использован потенциал взаимодействия между атомами углерода, определенный из мессбауэровских спектров железа в аустените. В рамках этой модели рассчитаны значения термодинамических параметров взаимодействия первого, второго и третьего порядков и значение энтальпийного коэффициента первого порядка для растворов углерода в жидком железе при различных температурах. Полученные значения использованы в расчетах растворимости графита в жидком железе при температурах от 1426 до 1873 К. Получено удовлетворительное согласие результатов расчетов с экспериментальными данными.

Система железо–углерод является важнейшей для черной металлургии. Изучению термодинамики этой системы уделяется повышенное внимание на протяжении большого периода времени. Диаграмма состояния системы Fe–C хорошо известна [1], в частности, температурная зависимость растворимости графита в жидком железе [2]. Термодинамика малоцентрированных жидких растворов углерода в железе экспериментально изучалась различными способами [3]: основной – изучение равновесия расплава с газовой фазой состава CO–CO₂ или CH₄–H₂; другой способ – измерение давления паров железа над расплавом.

Теоретически термодинамическая активность углерода в расплаве Fe–C и растворимость графита в жидком железе рассматривались в ряде работ. Предпринимались попытки применить к этим растворам теорию регулярных растворов [4], однако такой подход не учитывает различия размеров атомов углерода и железа, а также корреляционных эффектов, связанных с сильным взаимодействием между атомами углерода. Другой подход связан с рассмотрением железо–углеродистых расплавов в рамках решеточной модели раствора. При этом принимается, что атомы железа занимают узлы модельной гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки, а атомы углерода локализованы в октаэдрических междоузлиях [3]. На этом основании к расплаву применяется [3] известная теория Темкина–Шварцмана [5] термодинамической активности углерода в аустените. Однако теория [5] не является логически обоснованной [6] и не согласуется с экспериментальными данными для аустенита [7]. Поэтому с теорией [3]

для активности углерода в железо–углеродистых расплавах также нельзя согласиться.

В работе [8] рассмотрена модель жидкого раствора в железе компонента, атомы которого малы по сравнению с атомами железа. Эта модель предполагает возможность для атома компонента внедрения находиться как в октаэдрических междоузлиях, так и в узлах модельной ГЦК-решетки. Теория [8] представляет собой развитие теории [5] и, очевидно, сохраняет недостатки последней.

В работе [1] представлена модель центрального атома, которая применена к растворам углерода в аустените и в жидком железе. Модель учитывает лишь взаимодействие между атомами углерода, находящимися в соседних октаэдрических междоузлиях ГЦК-решетки. Это противоречит современной точке зрения на потенциал взаимодействия между атомами углерода в аустените, основанной на данных об интенсивностях компонент мессбауэровских спектров железа в аустените системы железо–углерод [9, 10]. Кроме того, модель центрального атома лишь весьма приблизительно учитывает корреляционные эффекты. В работе [1], как и в [3], жидкие растворы углерода в железе рассматриваются в рамках решеточной модели раствора с модельной ГЦК-решеткой и октаэдрическими междоузлиями в качестве позиций для атомов углерода. Это представляется рациональным. Теория термодинамических свойств жидких растворов углерода в железе, предлагаемая в настоящей работе, основывается на указанном моменте и, таким образом, совпадает с теорией для растворов углерода в аустените.

Последовательная теория термодинамических свойств бинарных растворов углерода в аустени-

те построена в [11, 12] на основе статистической термодинамики малоцентрированных сплавов. Цель данной работы – применение статистической теории [11, 12], разработанной для аустенита, к жидким растворам углерода в железе. При этом потенциал взаимодействия между атомами углерода принимается таким же, как и в аустените. Оценка потенциала по экспериментальным мессбауэровским спектрам железа в аустените [9] проводилась путем моделирования методом Монте-Карло экспериментально найденного пространственного распределения атомов углерода относительно атомов железа. Полученная [9, 10] оценка потенциала очень хорошо согласуется с экспериментальными данными по термодинамике аустенита. Это было показано в работе [6] с помощью статистической термодинамики малоцентрированных сплавов [11, 12].

Рассмотрим растворы углерода в жидком железе. Пусть c – концентрация углерода, мол. доли; γ_C – коэффициент активности углерода в растворе, соответствующий этому способу выражения концентрации. В качестве стандартного состояния выберем графит. Запишем основное разложение термодинамики для малоцентрированных сплавов [1] применительно к рассматриваемым растворам:

$$\ln \gamma_C = \ln \gamma_C^0 + \epsilon_C^C c + \rho_C^C c^2 + \xi_C^C c^3 + \dots, \quad (1)$$

где γ_C^0 – значение коэффициента активности углерода в бесконечно разбавленном растворе; ϵ_C^C , ρ_C^C и ξ_C^C – термодинамические параметры взаимодействия первого, второго и третьего порядков соответственно. Аналогичное разложение запишем для парциальной избыточной энтальпии углерода в растворе H_C^E :

$$H_C^E = \Delta H_C^0 + \eta_C^C c + \dots,$$

где ΔH_C^0 – энтальпия растворения графита в жидком железе при образовании бесконечно разбавленного раствора, η_C^C – энтальпийный параметр первого порядка [1]. Из уравнения Гиббса-Гельмгольца вытекают соотношения:

$$\partial \ln \gamma_C^0 / \partial T = -\Delta H_C^0 / RT^2, \quad (2)$$

$$\partial \epsilon_C^C / \partial T = -\eta_C^C / RT^2, \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Термодинамическая активность углерода в растворе a_C определяется равенством: $a_C = \gamma_C c$. Пусть L – растворимость графита в жидком железе, мол. доли. При $c = L$, очевидно, $a_C = 1$. Отсюда следует,

что растворимость графита в жидком железе может быть найдена как решение уравнения

$$\gamma_C(L)L = 1. \quad (4)$$

Малоцентрированными растворами углерода в железе будем называть растворы, для которых сходится разложение (1). Допустим, что при $c = L$ раствор углерода в жидком железе является малоцентрированным. Из выражения (1) и уравнения (4) следует уравнение для расчета растворимости графита в жидком железе:

$$\epsilon_C^C L + \rho_C^C L^2 + \xi_C^C L^3 + \ln \gamma_C^0 + \ln L = 0. \quad (5)$$

При расчете термодинамических параметров взаимодействия ϵ_C^C , ρ_C^C и ξ_C^C в жидких сплавах железа используем формулы статистической теории малоцентрированных сплавов, полученные в [11, 12] в приближении парного взаимодействия между атомами углерода применительно к аустениту. Пусть h_i – потенциал взаимодействия между атомами углерода, находящимися в октаэдрических междоузлиях модельной ГЦК-решетки. Эти междоузлия сами образуют пространственную ГЦК-решетку. Пусть i – номер координационной сферы в этой решетке. Введем величины

$$\epsilon_i = 1 - \exp(-h_i/k_B T), \quad (6)$$

где k_B – постоянная Больцмана. В [11, 12] методом группового разложения получены следующие результаты:

$$\epsilon_C^C = 1 + \frac{1}{\beta} \sum_{i=0}^{\infty} z_i \epsilon_i, \quad (7)$$

$$\rho_C^C = \frac{1}{2} + \frac{1}{2\beta^2} \sum_{i,j,k=0}^{\infty} z_i \tau_{ijk} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k + \frac{1}{\beta} \sum_{i=0}^{\infty} z_i \epsilon_i, \quad (8)$$

$$\xi_C^C = -\frac{1}{6\beta^3} \sum_{i,j,k,l,m,n=0}^{\infty} z_i \tau_{ijk} \Omega_{ijklmn} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l \epsilon_m \epsilon_n + \frac{1}{\beta^3} \sum_{i,j,k,l,m=0}^{\infty} z_i \tau_{ijk} \tau_{ilm} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l \epsilon_m - \frac{1}{2\beta^3} \sum_{j,k,l,m=0}^{\infty} \Lambda_{jklm} \epsilon_j \epsilon_k \epsilon_l \epsilon_m + \frac{1}{\beta^2} \sum_{i,j,k=0}^{\infty} z_i \tau_{ijk} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k + \frac{1}{\beta} \sum_{i=0}^{\infty} z_i \epsilon_i + \frac{1}{3}, \quad (9)$$

где

$$\Lambda_{jklm} = \sum_{i=0}^{\infty} z_i \tau_{ijk} \tau_{ilm}. \quad (10)$$

Сопоставление результатов расчета термодинамических параметров взаимодействия (ϵ_C^C , ρ_C^C , ξ_C^C) и растворимости графита (L) в расплавах системы Fe–C с данными эксперимента (в скобках)

T, K	γ_C^0	ϵ_C^C	ρ_C^C	ξ_C^C	L
1426	1.103	7.80	12.32	11.43	0.167 (0.171)
1650	0.852	7.15	10.57	10.57	0.191 (0.193)
1873	0.700	6.63 (6.9)	9.13 (11.6)	9.76	0.212 (0.212)

В формулах (7)–(10) β – число октаэдрических междоузлий, приходящееся на узел ГЦК-решетки ($\beta = 1$); z_i , τ_{ijk} и Ω_{ijklmn} – обобщенные координационные числа первого, второго и третьего порядков соответственно для ГЦК-решетки; i, j, k, l, m, n – номера координационных сфер. Суммирование по каждому из индексов означает суммирование по всем координационным сферам узла ГЦК-решетки, включая и нулевую координационную сферу, состоящую из единственного узла. Смысл понятия обобщенного координационного числа разъясняется в работах [6] и [11–13]. Значения обобщенных координационных чисел первого, второго и третьего порядков приведены в [12]. Заметим, что $h_0 = +\infty$, $\epsilon_0 = 1$, $z_0 = 1$.

Пусть $h_i = 0$ при $i > 2$. Тогда подстановка в формулы (7)–(10) значений обобщенных координационных чисел приводит к формулам:

$$\epsilon_C^C = 2 + 12\epsilon_1 + 6\epsilon_2, \quad (11)$$

$$\rho_C^C = 2 + 12\epsilon_1 + 6\epsilon_2 + 18\epsilon_1^2 + 9\epsilon_2^2 + 24\epsilon_1^3 + 36\epsilon_1^2\epsilon_2, \quad (12)$$

$$\xi_C^C = \frac{8}{3} + 12\epsilon_1 + 6\epsilon_2 + 24\epsilon_1^2 + 12\epsilon_2^2 + 40\epsilon_1^3 + 44\epsilon_2^3 - 72\epsilon_1^2\epsilon_2 + 60\epsilon_1^4 - 12\epsilon_2^4 - 96\epsilon_1^3\epsilon_2 - 264\epsilon_1^2\epsilon_2^2 + 144\epsilon_1^5 + 264\epsilon_1^4\epsilon_2 + 48\epsilon_1^3\epsilon_2^2 - 8\epsilon_1^6 - 48\epsilon_1^5\epsilon_2 - 12\epsilon_1^4\epsilon_2^2. \quad (13)$$

Будем считать, что потенциал h_i не зависит от температуры. Тогда из формул (3), (6) и (11) вытекает выражение для энтальпийного параметра первого порядка:

$$\eta_C^C = -RT[12(1 - \epsilon_1)\ln(1 - \epsilon_1) + 6(1 - \epsilon_2)\ln(1 - \epsilon_2)]. \quad (14)$$

Согласно [9, 10], потенциал взаимодействия между атомами углерода в аустените $N_A h_1 = 3.5$ кДж/моль, $N_A h_2 = 7.2$ кДж/моль; $N_A h_i = 0$ при $i > 2$, где N_A – число Авогадро. С помощью этого потенциала в настоящей работе по формулам (6) и (11)–(13) вычислены значения термодинамических

параметров взаимодействия ϵ_C^C , ρ_C^C и ξ_C^C в жидких растворах углерода в железе при 1426, 1650 и 1873 К. Температура 1426 К отвечает трехфазному равновесию расплав – графит – аустенит, т.е. является эвтектической [1]. По формулам (6) и (14) вычислено значение энтальпийного параметра первого порядка η_C^C в рассматриваемых расплавах при 1873 К.

Начальное значение коэффициента активности углерода в расплавах Fe–C при 1873 К в настоящей работе принято согласно [1, с. 475]: $\gamma_C^0 = 0.70$.

При других температурах величины γ_C^0 найдены интегрированием дифференциального уравнения (2) с начальным условием $\gamma_C^0(1873) = 0.70$. Значение энтальпии растворения графита в жидком железе в формуле (2) принято постоянным, и согласно [2, с. 40], $\Delta H_C^0 = 22.59$ кДж/моль. Растворимость графита в жидком железе L при 1426, 1650 и 1873 К определена численным решением уравнения (5). При этом использованы расчетные значения термодинамических параметров взаимодействия ϵ_C^C , ρ_C^C и ξ_C^C .

В таблице результаты теоретических расчетов сравнены с данными термодинамического эксперимента. При этом экспериментальные значения параметров ϵ_C^C и ρ_C^C при 1873 К взяты по данным работы [1] (с. 469 и 478 соответственно). Экспериментальное значение энтальпийного параметра $\eta_C^C = 65.1$ кДж/моль при 1873 К оценено с помощью уравнения (3) из температурной зависимости термодинамического параметра взаимодействия первого порядка, приведенной в [2, с. 54]; при расчете получено $\eta_C^C = 60.7$ кДж/моль. Экспериментальные значения растворимости графита в жидком железе L при 1426, 1650 и 1873 К найдены по эмпирической формуле [2, с. 107]

$$\lg L = -560/T - 0.375.$$

В таблице также приведены значения γ_C^0 , найденные интегрированием уравнения (2).

Из данных таблицы следует, что результаты теоретических расчетов, проделанных в настоящей работе, согласуются с экспериментальными данными. Расчеты растворимости графита в жидком железе удовлетворительно воспроизводят соответствующую линию на диаграмме состояния системы Fe–C. При этом в расчетах не использовано никаких подгоночных параметров. Все это может свидетельствовать о применимости решеточной модели раствора к расплавам системы Fe–C, близости потенциалов взаимодейст-

вия между атомами углерода в аустените и в расплаве, а также о справедливости предположения о том, что жидкие растворы углерода в железе при концентрациях, отвечающих растворимости графита, можно считать малоконцентрированными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. М.: Металлургия, 1989. 504 с.
2. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1979. 256 с.
3. Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика железоуглеродистых сплавов. М.: Металлургия, 1972. 328 с.
4. Бурyleв Б.П. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 6. С. 1365.
5. Темкин М.И., Шварцман Л.А. // Там же. 1949. Т. 23. № 6. С. 755.
6. Большов Л.А., Большов А.Л. // Физика металлов и металловедение. 2000. Т. 89. № 2. С. 41.
7. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al. Selected values of thermodynamic properties of binary alloys. Metals Park, Ohio: ASFM, 1973. 1435 p.
8. Журавлев В.К., Жуховицкий А.А. // Тр. МИСиС. 1958. № 38. С. 226.
9. Oda K., Fujimara H., Ino H. // J. Phys. Condensed Matter. 1994. V. 6. № 3. P. 679.
10. Sozinov A.L., Balanyuk A.G., Gavriljuk V.G. // Acta materialia. 1997. V. 45. № 1. P. 225.
11. Большов Л.А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1990. № 1. С. 63.
12. Большов Л.А. Статистическая теория многокомпонентных и малоконцентрированных сплавов: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1991. 496 с.
13. Большов Л.А., Сулов В.Н. // Вестн. Вологодск. гос. техн. ун-та. 2000. № 1. С. 3.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФАЗ В СИСТЕМАХ Ln–Pd (Ln = Y, Nd, Gd, Tb, Ho, Er и Tm)

© 2002 г. И. А. Успенская, В. И. Горячева, Р. В. Шерстень, И. Б. Куценок

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

Поступила в редакцию 28.12.2001 г.

На примере ряда систем Ln–Pd, имеющих однотипные диаграммы состояний, показана возможность использования предложенной ранее модели, описывающей едиными концентрационными зависимостями термодинамические свойства серий, так называемых, “слабых” фаз. Оценены стандартные энергии Гиббса и (или) энтальпии образования соединений Ln_nPd_m , образование которых возможно в изученных системах.

Подавляющее большинство предложенных и активно развиваемых в последнее время методов оценок термодинамических свойств основано на различных инкрементных схемах и корреляционных зависимостях свойств веществ с различающимся компонентным составом. В литературе широко представлены методы, в основу которых положено подобие свойств фаз, близких по тем или иным признакам, таким как положение составляющих элементов в группах или рядах периодической системы Менделеева, стехиометрическая формула, однотипность кристаллической структуры и др. С этой точки зрения понятно стремление многих авторов использовать соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) в качестве удобного объекта для разработки и тестирования новых методик. Однако следует заметить, что в подавляющем большинстве случаев корреляции термодинамических свойств отдельных фаз и порядкового номера РЗЭ (или атомного радиуса) имеют качественный, а не количественный характер.

В [1] и [2] было высказано мнение, что стандартные энтальпии образования фаз Ln_nB_m (Ln – РЗЭ, B – Rh, Ir, Pt, Pd) линейно зависят от порядкового номера РЗЭ. Проведенные нами расчеты подобных зависимостей показали, что для соединений $LnPd$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Lu$), характеризующихся наименьшим разбросом данных, среднеквадратичное отклонение в два раза превышает максимальную погрешность экспериментального определения стандартных энтальпий образования, а для изоструктурных соединений общей формулы $LnIr_2$ это отношение достигает 3.5.

Особенность данной работы – использование термодинамических соотношений для нахождения корреляционных зависимостей свойств соединений, принадлежащих к одной и той же термодинамической системе. Предлагаемый метод позво-

ляет непосредственно оценивать энергии Гиббса и предсказывать условия существования фаз с низкой устойчивостью.

Прогнозировать неизвестные термодинамические функции образования соединений с помощью свойств изученных фаз одной и той же системы пытались и ранее. Так, в [3] для оценки границ допустимых значений энергии Гиббса образования соединений в двухкомпонентной системе было предложено использовать термодинамические условия устойчивости фаз. К сожалению, погрешности таких оценок $\Delta_r G^\circ$ велики, и этот подход применим только к заведомо термодинамически устойчивым фазам, в то время как исследователя во многих случаях интересуют свойства метастабильных состояний. Ранее, в [4–7], на примере некоторых оксидных и металлических систем была показана возможность прогнозирования свойств отдельных соединений в серии однотипных по структуре фаз. Цель данной работы – проверка применимости аналогичной методики для оценки отсутствующих в литературе данных о термодинамических функциях соединений в бинарных системах Ln–Pd ($Ln = Y, Nd, Gd, Tb, Ho, Er$ и Tm). Указанные системы представляют интерес с точки зрения разработки перспективных материалов для изготовления постоянных магнитов и хранения водорода.

В основе использованного нами подхода лежит гипотеза о возможности выделения в любой системе нескольких серий фаз по типу гомологических рядов соединений, свойства которых “регулярно” меняются с составом, и описании их термодинамических свойств набором функций вида:

$$Z_i(n, T) = a_i(T) + b_i(T)n + c_i(T)/n, \quad (1)$$

или $Z_i(x, T) = \alpha_i(T) + \beta_i(T)x + \gamma_i(T)/x,$

где $x = n/(1+n)$ – мольная доля второго компонента. При этом заведомо стабильными будут те фа-

зы – члены гомологических рядов или серий, которые при данной температуре и составе имеют наименьшую энергию Гиббса. Остальные соединения являются метастабильными и образуются в том случае, если по каким-либо причинам (например, кинетическим) образование стабильной фазы затруднено.

Применение такого подхода практически всегда сопряжено с проблемой выделения гомологических рядов в изучаемой системе. Число систем с такими рядами соединений невелико, но также редко встречается и другая крайность, когда кристаллографические характеристики всех образующихся соединений различны. Чаще всего удается провести систематизацию фаз по структурному признаку. Если при этом устойчивость изоструктурных соединений относительно распада на соседние фазы (ΔG^*) различается на небольшую величину (несколько сотен Дж), то для описания термодинамических свойств соединений, принадлежащих к одной сингонии, можно использовать (1). Если же в исследуемой системе образуются фазы с различной устойчивостью (признаком этого может служить, например, существенное различие в характере и температурах плавления соединений [8, 9]), то целесообразно строить огибающую для энергий Гиббса реакций образования промежуточных “слабых” фаз $A_{1-x}B_x$ относительно опорных “сильных” $A_{1-x}B_x$ и $A_{1-x}B_x$:

$$\Delta_f G^\circ(x, T) = G^\circ(x) - (1 - \eta)G^\circ(x') - \eta G^\circ(x'') = \\ = -[(x - x')(x'' - x)/x'x''x]\gamma_G(T), \quad (2)$$

где x, x', x'' – мольные доли второго компонента, $\gamma_G(T)$ – варьируемый параметр, $\eta = (x - x')/(x'' - x')$ – стехиометрический коэффициент в уравнении реакции взаимного превращения фаз

$$(1 - \eta)A_{1-x}B_x + \eta A_{1-x}B_x = A_{1-x}B_x.$$

Так как в качестве уровня отсчета энергий Гиббса всех фаз используются соответствующие величины для индивидуальных веществ, абсолютные значения $G^\circ(x)$ в (2) можно заменить функциями образования $\Delta_f G^\circ(x)$:

$$\Delta_f G^\circ(x, T) = \Delta_f G^\circ(x) - (1 - \eta)\Delta_f G^\circ(x') - \\ - \eta \Delta_f G^\circ(x'') = -[(x - x')(x'' - x)/x'x''x]\gamma_G(T). \quad (3)$$

Если известны свойства “опорных” и хотя бы одной из “слабых” фаз, этой информации оказывается достаточно для прогноза термодинамических функций остальных промежуточных соединений (очевидно, что уравнения, аналогичные (3) можно записать не только для $\Delta_f G(x)$, но и для остальных функций).

В данной работе такой подход использован для оценки термодинамических свойств сплавов редкоземельных металлов с палладием. Так как диаграммы состояний систем Ln–Pd изучены недо-

статочно полно, и металлы, проявляющие склонность к двух- или четырехвалентному состоянию, образуют фазы, отличные от остальных лантанидов, для выделения “сильных” и “слабых” фаз и построения огибающих вида (3) в исследованных системах мы ограничились шестью элементами – Nd, Gd, Tb, Ho, Er и Tm (несмотря на то, что Tb образует стехиометрические фазы со степенью окисления, отличной от 3, синтетически он легко стабилизируется в трехвалентном состоянии).

Полные фазовые диаграммы некоторых из указанных систем впервые построены в [10]; они однотипны – в каждой системе идентифицировано по семь интерметаллидов состава $LnPd_3, LnPd_2, Ln_2Pd_3, Ln_4Pd_5, LnPd, Ln_3Pd_2$ и Ln_5Pd_2 . Четыре соединения претерпевают инконгруэнтный распад, а остальные фазы ($Ln_4Pd_5, LnPd_3$ и $LnPd$) плавятся конгруэнтно, причем два последних интерметаллида в рассматриваемых системах имеют наиболее высокие температуры плавления. В [11–13] дополнительно синтезированы фазы с соотношениями компонентов (Ln : Pd), равными 1 : 7, 1 : 5, 7 : 3 и 3 : 1. До сих пор некоторые разногласия вызывают стехиометрические формулы соединений с содержанием палладия ~28–30 и 55–57 ат. %.

В [14] показано, что для редкоземельных металлов от La до Gd фазе Ln_5Pd_2 следует приписывать состав Ln_7Pd_3 , в то время как по результатам рентгенографических исследований монокристаллов $Ln_{5+x}Pd_{2-x}$ [15] (Ln = Tb, Ho, Er, Tm, Lu и Y) получается формула $Ln_{68}Pd_{28}$. По мнению авторов [16], стехиометрический состав интерметаллида $Ln_{1-x}Pd_x$ ($x = 0.55–0.57$) соответствует Ln_3Pd_4 , а не Ln_4Pd_5 . По-видимому, для окончательного решения этого вопроса потребуется привлечение современных структурных методов исследования. Из всех вышеперечисленных соединений наибольшую область гомогенности имеет фаза $LnPd_3$ (до 4%), у $LnPd$ она не превышает 1%, остальные фазы можно рассматривать как точечные.

Так как все опубликованные термодинамические функции отнесены к стехиометрическим составам Ln_nPd_m (где n, m – целые числа), для построения огибающих типа (3) вопрос о ширине области гомогенности “опорных” фаз, в данном случае, не имел принципиального значения. С точки зрения кристаллографии вышеперечисленные фазы (за исключением $LnPd$ и $LnPd_3$) изучены недостаточно, сведения о кристаллических структурах либо не согласуются, либо отсутствуют вообще. Поэтому выделить серии соединений с однотипными структурами невозможно, и фазы разбили на группы не по структурному признаку, а по составам.

При формулировке задачи расчета равновесий должны, как известно, быть учтены все фазы, возможные в этой системе, причем их свойства следует задавать во всем интервале переменных,

так как до решения задачи, неясно, какие составляющие системы из всего виртуального набора будут при данных условиях устойчивыми, а какие – нет. Если какую-то из возможных фаз не учесть при постановке задачи, то она не будет представлена и в конечном результате, что может явиться одной из причин рассогласования термодинамической модели системы и ее реального образа. Поэтому при оценке термодинамических свойств сплавов РЗЭ и палладия мы исходили из того, что в принципе возможно образование следующих интерметаллидов Ln_3Pd , Ln_5Pd_2 , Ln_7Pd_3 , Ln_3Pd_2 , LnPd , Ln_4Pd_5 , Ln_3Pd_4 , Ln_2Pd_3 , LnPd_2 , LnPd_3 , LnPd_5 и LnPd_7 .

Тестировался описанный выше метод на примере системы Y–Pd. Авторы [17] отметили согласование термодинамических свойств и условий фазовых равновесий в системе иттрий – палладий (методика CALPHAD). Таким образом, мы располагаем набором самосогласованных данных, недостатком которых являлось предложение об аддитивности теплоемкостей всех палладий-иттриевых сплавов. В [2, 18–20, 21] измерены высокотемпературные составляющие энтальпии интерметаллидов палладия с Ho, Tb, Gd и Tm, а также теплоемкость ErPd , TmPd и YbPd . Для всех исследованных сплавов в интервале от 298 до 1400 К величины ΔC_p отличные от нуля и являются функцией температуры. Пренебрежение этой зависимостью должно было отразиться на резуль-

татах выделения энтальпийной и энтропийной составляющей, но не могло повлиять на значения энергий Гиббса образования сплавов, рассчитанные в результате согласования. Поэтому при тестировании методики параметр $\gamma_G(T)$ в (3) рассчитывали только при одной температуре 1073 К.

Согласно фазовой диаграмме системы Y–Pd [10], наибольшие температуры конгруэнтного плавления имеют фазы YPd и YPd_3 . Поэтому все соединения в этой системе можно условно разделить на три группы: I – “опорными” фазами является Y и YPd , II – YPd и YPd_3 , III – YPd_3 и Pd. В этом случае реакции взаимного превращения и соответствующие им энергии Гиббса для каждой группы фаз можно записать следующим образом:

$$(1 - \eta)\text{Y}_{0.5}\text{Pd}_{0.5} + \eta\text{Y} = \text{Y}_{1-x}\text{Pd}_x,$$

$$\eta = (0.5 - x)/0.5,$$

$$\Delta_r G_{\text{I}}(x, T) = \Delta_r G_{\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_x}(T) - (1 - \eta)\Delta_r G_{\text{Y}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}}(T) \stackrel{\text{I}}{=}$$

$$= -[(0.5 - x)x/(0.5(1 - x))]\gamma_{G, \text{I}}(T);$$

$$(1 - \eta)\text{Y}_{0.5}\text{Pd}_{0.5} + \eta\text{Y}_{0.25}\text{Pd}_{0.75} = \text{Y}_{1-x}\text{Pd}_x,$$

$$\eta = (x - 0.5)/0.25,$$

$$\Delta_r G_{\text{II}}(x, T) = \Delta_r G_{\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_x}(T) - \quad \text{II}$$

$$- (1 - \eta)\Delta_r G_{\text{Y}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}}(T) - \eta\Delta_r G_{\text{Y}_{0.25}\text{Pd}_{0.75}}(T) = \\ = -[(x - 0.5)(0.75 - x)/(0.375x)]\gamma_{G, \text{II}}(T);$$

$$(1 - \eta)\text{Y}_{0.25}\text{Pd}_{0.75} + \eta\text{Pd} = \text{Y}_{1-x}\text{Pd}_x,$$

$$\eta = (x - 0.75)/0.25,$$

$$\Delta_r G_{\text{III}}(x, T) = \Delta_r G_{\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_x}(T) - (1 - \eta)\Delta_r G_{\text{Y}_{0.25}\text{Pd}_{0.75}}(T) = \quad \text{III}$$

$$= -[(1 - x)(x - 0.75)/(0.75x)]\gamma_{G, \text{III}}(T).$$

При фиксированной температуре $\gamma_{G, i}(T) = \text{const}$. Однако, любая экспериментально полученная термодинамическая функция имеет некоторую погрешность, так что величина этого параметра может варьироваться в определенных пределах. Если известны термодинамические свойства нескольких промежуточных соединений, относящихся к одной группе (I, II или III), значения коэффициента γ_i следует усреднить. Так, для системы Y–Pd при 1073 К получены следующие величины $\gamma_{G, i}$: $\gamma_{G, \text{I}} = 27.9$, $\gamma_{G, \text{II}} = 35.7$, $\gamma_{G, \text{III}} = 124.9$.

Как видно из табл. 1, восстановленные с помощью усредненных значений $\gamma_{G, i}$ ($i = \text{I, II, III}$) энергии Гиббса образования интерметаллидов отличаются от соответствующих исходных величин не более чем на 0.4 кДж/моль. Это составляет ~1%, т.е. заведомо меньше экспериментальной погрешности определения $\Delta_r G^\circ$ таких сплавов. В табл. 1 также приведены оценки термодинамических функций Y_7Pd_3 , Y_4Pd_5 и YPd_5 . Эти интерметаллиды не синтезированы до сих пор, но их существо-

Таблица 1. Энергия Гиббса образования фаз в системе и Y_aPd_b (1073 К), $\Delta_r G^\circ$, кДж/моль; $\Delta_r G_i$ и $-\Delta_r G_i^*$, кДж

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>x</i> (Pd)	$-\Delta_r G^\circ$ [17]	$-\Delta_r G_i^\circ$	$-\Delta_r G^\circ$	$-\Delta_r G_i^*$
<i>i</i> = I						
3	1	0.2500	47.3	4.25	47.7	0.47
5	2	0.2857	53.9	4.70	54.0	0.04
7	3	0.3000			56.5	0.13
3	2	0.4000	73.0	4.12	72.6	1.32
1	1	0.5000	86.1			4.14
<i>i</i> = II						
4	5	0.5556			87.2	0.19
3	4	0.5714	87.6	2.50	87.3	0.08
2	3	0.6000	87.0	2.30	87.1	0.30
1	2	0.6667	85.6	1.83	85.8	0.66
1	3	0.7500	82.6			10.81
<i>i</i> = III						
1	5	0.8333			57.9	0.81
1	7	0.8750	44.3	3.00	44.3	0.98

Обозначения: $\Delta_r G_i^*$ – энергии Гиббса реакций образования фаз из двух соседних (относительная устойчивость).

Таблица 2. Экспериментальные исследования термодинамических свойств сплавов Ln–Pd

РЗМ	Методы исследования	T, К	Измеряемый параметр	Ссылка
Nd	I	973–1073	$a_{\text{Nd}}, \Delta_f G_p^\circ$	[22]
	II	913	$\Delta_f H_{913}^\circ (\text{NdPd})$	[1]
Gd	III	298, 1477	$\Delta_{\text{sol}} H, \Delta_f H_{298}^\circ$	[23, 24]
	IV	973–1073	$\Delta_f H_{1477}^\circ$ $H_{1477}^\circ - H_{298}^\circ$	[18]
	I		$a_{\text{Gd}}, \Delta_f G_p^\circ$	[25]
	II	1038	$\Delta_f H_{1038}^\circ (\text{GdPd})$	[1]
Tb	V	1400–1630	$p(\text{Tb}), \Delta_f G_p^\circ$	[26]
	IV	1480	$\Delta_f H_{1480}^\circ, H_{1480}^\circ - H_{298}^\circ$	[19]
	II	1083	$\Delta_f H_{1083}^\circ (\text{Tb}_{68}\text{Pd}_{28})$	[27]
		1073	$\Delta_f H_{1073}^\circ (\text{TbPd})$	[1]
	IV	1474	$\Delta_f H_{1474}^\circ, H_{1474}^\circ - H_{298}^\circ$	[2]
Ho	II	1173	$\Delta_f H_{1173}^\circ (\text{Ho}_{68}\text{Pd}_{28})$	[27]
		1158	$\Delta_f H_{1158}^\circ (\text{HoPd})$	[1]
Er	IV	1473	$\Delta_f H_{1473}^\circ, H_{1473}^\circ - H_{298}^\circ$	[28]
	II	1198	$\Delta_f H_{1198}^\circ (\text{Er}_{68}\text{Pd}_{28})$	[27]
		1183	$\Delta_f H_{1183}^\circ (\text{ErPd})$	[1]
	IV	1400	$\Delta_f H_{1400}^\circ, H_{1400}^\circ - H_{298}^\circ$	[20]
Tm	II	1213	$\Delta_f H_{1213}^\circ (\text{Tm}_{68}\text{Pd}_{28})$	[27]
		1203	$\Delta_f H_{1203}^\circ (\text{TmPd})$	[1]

Примечание. Методы исследования: I – ЭДС с CaF₂-электролитом; II – калориметрия прямого синтеза, вариант ДСК; III – расплавная калориметрия (АI); IV – калориметрия прямого синтеза; V – давление пара; a – активность, индекс “р” – расчет.

вание возможно по аналогии с фазами, обнаруженными в [11–16]. В последнем столбце записаны энергии Гиббса реакций образования фаз из двух соседних (эти величины можно рассматривать как меру устойчивости соответствующих интерметаллидов).

Согласно полученным результатам, наиболее устойчивыми являются фазы YPd и YPd₃, в то время как Y₃Pd₄, Y₄Pd₅, Y₇Pd₃ и Y₅Pd₂ имеют наименьшую относительную устойчивость, чем и объясняется неоднозначность их идентификации. Исходя из приведенных величин ΔG_i , можно предположить, что, при прочих равных условиях, бо-

лее предпочтительным оказывается образование соединений Y₄Pd₅ и Y₇Pd₃, а не Y₃Pd₄ и Y₅Pd₂. Забегая вперед, следует отметить, что к такому же заключению мы приходим, рассматривая системы с другими редкоземельными металлами.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности использования описанного выше метода для оценок термодинамических свойств фаз Ln_nPd_m, где Ln = Nd, Gd, Tb, Ho, Er и Tm. Для нахождения значений коэффициентов γ_i в сплавах Ln–Pd были использованы термодинамические функции образования интерметаллидов

Таблица 3. Термодинамические свойства фаз Ln_aPd_b в системах Ln-Pb (кДж/моль)

a	b	$-\Delta_f G_T^\circ$	$-\Delta_f G_T^\circ$	$-\Delta_f H_T^\circ$	$-\Delta_f G_T^\circ$	$-\Delta_f H_T^\circ$	$-\Delta_f H_T^\circ$			a	b	$-\Delta_f G_T^\circ$	$-\Delta_f H_T^\circ$	
		Nd		Gd		Tb		Ho	Er			Tm	Gd	
		1023 K	1073 K	298 K	1480 K	298 K	298 K	298 K	298 K			1073 K	298 K	
1	1	73.1	83.0	84.2	59.0	85.2	91.5	91.1	92.6	3	1	42.5*	43.4*	
4	5	75.9*	85.4*	88.3*	60.4	85.6*	94.0*	94.2*	93.0*	5	2	48.5*	49.5*	
3	4	77.1	85.8	89.2	60.5*	85.5	94.2	94.6	93.0	7	3	49.2	52.8	
2	3	76.9*	85.9*	89.5*	60.4	85.0*	96.1*	94.9*	95.2*	3	2	67.2	68.4*	
1	2	76.0	85.0	89.2*	58.9*	82.9*	95.1*	94.0*	94.7*			1023 K, Nd		
1	3	74.2	81.9	84.5	55.2*	78.8	87.4	90.2	86.8	1	5	50.1		
										1	7	37.8*		

* Пояснение см. в тексте.

Ln_nPd_m , опубликованные в литературе. Краткая сводка имеющихся данных приведена в табл. 2, 3.

Как видно из табл. 2, наиболее полно представлены термодинамические свойства соединений системы Gd-Pd [18, 23–25], причем они получены различными способами. Так, методом электродвижущих сил (ЭДС) определены энергии Гиббса образования шести промежуточных фаз, тогда как калориметрические измерения выполнены только для пяти [23, 24] или трех [18] интерметаллидов. По мнению авторов, результаты исследований не противоречат друг другу, хотя некоторое расхождение и имеется; например, различие в величинах $\Delta_f H_{298}^\circ$ (GdPd_3) выходит за пределы экспериментальных погрешностей. В рамках настоящей работы мы не ставили задачи проведения согласования разнородных экспериментальных данных, и при выборе тех или иных величин руководствовались, в первую очередь, общими соображениями о точности и надежности приводимых значений термодинамических функций. Всегда отдавалось предпочтение прямым методам исследования, т.е. если речь шла об энергиях Гиббса образования интерметаллида, это были метод ЭДС или давления пара, а при выборе $\Delta_f H^\circ$ – калориметрические измерения. Результаты работ [1] и [27], в которых приводятся стандартные энтальпии образования фаз LnPd и $\text{Ln}_{68}\text{Pd}_{28}$, при расчетах не учитывали, так как, по-видимому, они имеют некоторую систематическую погрешность, связанную с неопределенностью конечного состояния образцов, – ничем иным объяснить сильно заниженные величины $\Delta_f H^\circ$ этих фаз не удастся.

Для сплавов палладия с неодимом, гадолинием и тербием рассчитаны значения коэффициентов $\gamma_i(T)$ как для энергий Гиббса, так и для энтальпий; для остальных Ln – только для энтальпий образования. Получены следующие величины: Nd –

1073 K $\gamma_{G,II} = 50.3$ (0.6), $\gamma_{G,III} = 29.6$; Gd – 1073 K $\gamma_{G,I} = 6.0$ (0.8), $\gamma_{G,II} = 50.8$ (0.1), 298 K $\gamma_{H,I} = 8.0$, $\gamma_{H,II} = 69.5$; Tb – 1474 K $\gamma_{G,II} = 43.0$, от 298 до 1477 K $\gamma_{H,II} = 36.3 - 1.88 \times 10^{-3}T$; Ho – от 298 до 1474 K $\gamma_{H,II} = 63.3 - 1.53 \times 10^{-3}T$; Er – от 298 до 1474 K $\gamma_{H,II} = 59.3 + 1.29 \times 10^{-2}T$; Tm – от 298 до 1474 K $\gamma_{H,II} = 35.0 - 1.45 \times 10^{-3}T$.

На их основании сделаны прогнозы относительно соответствующих свойств неизученных интерметаллидов, в табл. 3 эти величины отмечены звездочкой.

К сожалению, строго охарактеризовать доверительные интервалы приводимых нами оценок термодинамических функций невозможно по нескольким причинам. Во-первых, из текста ряда работ [22, 25] нельзя извлечь информацию о погрешностях экспериментального определения энергий Гиббса исследованных сплавов, во-вторых, из-за ограниченности данных в некоторых случаях параметр γ_i рассчитан по единственному значению соответствующей функции. Для соединений палладия с неодимом и гадолинием имеющаяся экспериментальная информация позволила провести усреднение величин γ_i для каждого ряда I–III, поэтому можно оценить, насколько результаты усреднения сказываются на отклонении рекомендуемых нами значений термодинамических функций от исходных, вводимых в расчет. Максимальные отклонения приведены в скобках рядом со значениями γ_i . Как видно, они не превышают 1 кДж/моль, т.е. сопоставимы с погрешностями наиболее точных измерений энергий Гиббса и энтальпий образования изученных интерметаллидов, и качество прогноза определяется, в основном, достоверностью и точностью измерения свойств “опорных, сильных” фаз.

Как показали расчеты, варьирование в пределах погрешностей значений термодинамических функций соединений LnPd и LnPd_3 не сильно от-

ражается на величинах γ_i и $\Delta_f G_i$, но влияет на оценки энергий Гиббса и энтальпий образования всех промежуточных фаз. Коэффициенты γ_i характеризуют степень выпуклости огибающей (3) по отношению к линии, соответствующей гетерогенной смеси “опорных” фаз. Из приведенных выше цифр видно, что $\gamma_{G,i}$ и $\gamma_{H,i}$ – величины одного порядка для всех исследованных сплавов Ln с Pd. Так что конкретные значения термодинамических функций образования зависят, в первую очередь, от величин $\Delta_f Z_{T, LnPd}^\circ$ и $\Delta_f Z_{T, LnPd_3}^\circ$ (где $Z = G, H, S, C_p$). Например, если при оценке использовать значения стандартных энтальпий образования HoPd и HoPd_3 , соответствующие нижней и верхней границам доверительного интервала (± 2.2 и 2.3), то получаются следующие величины $\Delta_f H_{298, \text{HoPd}_2}^\circ$: -97.3 и 92.9 , т.е. -95.1 ± 2.2 кДж/моль.

Близость значений γ_i для одних и тех же рядов соединений палладия с разными Ln можно рассматривать как дополнительную возможность предсказания термодинамических свойств интерметаллидов Ln_nPd_m , для которых известны свойства только двух фаз – LnPd и LnPd_3 . Конечно, при этом получаются гораздо более грубые оценки, чем представленные выше, но при отсутствии другой информации они вполне могут конкурировать, например, с оценками энтальпий образования сплавов, рассчитанных по модели Миедемы (согласно [2, 22]), последняя модель удовлетворительно описывает экспериментально измеренные энтальпии образования сплавов Ln–Pt, но не подходит для интерметаллидов Ln–Pd).

Таким образом, в результате выполненных расчетов показана возможность описания единичными концентрационными зависимостями термодинамических свойств серий, так называемых, “слабых” фаз в системах Ln–Pd (Ln = Y, Nd, Gd, Tb, Ho, Er и Tm) и получены новые данные о термодинамических свойствах ряда интерметаллидов палладия с указанными редкоземельными элементами.

Авторы выражают признательность проф. Г.Ф. Воронину за ценные советы и критическое обсуждение результатов и Л.А. Храмцовой – за информационную поддержку проекта. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (код проекта № 00-03-32604).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Palenzona A., Cirafici S. // *Thermochim. Acta*. 1975. V. 12. P. 267.
2. Qiti Guo, Kleppa O.J. // *J. Alloys Comp.* 1996. V. 234. P. 280.
3. Li R.Q. // *CALPHAD*. 1989. V. 13. P. 71.
4. Воронин Г.Ф., Зайцева И.А. // *Журн. физ. химии*. 1996. Т. 70. С. 1201.
5. Воронин Г.Ф. // *Неорган. материалы*. 2000. Т. 36. С. 342.
6. Uspenskaya I.A., Goryacheva V.T., Kutsenok I.B., // *Rus. J. Phys. Chem.* 2001. V. 75. Suppl. 1. P. S135.
7. Voronin G.F. // *Proc. 10-th Int. IUPAC Conf. HTMC. Julich, Germany. 10–14. April. 2000. Part I.* P. 75.
8. Kubashewski O., Evans E.El., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. Oxford: Pergamon Press, 220 p.
9. Воронин Г.Ф. // *Журн. физ. химии*. 1976. Т. 50. С. 607.
10. Loebich O. (Jr), Raub E. // *J. Less-Common Met.* 1973. V. 30. P. 47.
11. Sakamoto Y., Takao K., Yoshida M. // *Ibid.* 1988. V. 143. P. 207.
12. Okamoto H. // *J. Phase Equilibria*. 1992. V. 13. P. 246.
13. Sanjines-Zeballos R., Chabot B., Parthe E. // *J. Less-Common Met.* 1980. V. 72. P. 17.
14. Moreau J.M., Parthe E. // *Ibid.* 1973. V. 32. P. 91.
15. Fornasini M.L., Palenzona A. // *Ibid.* 1974. V. 38. P. 77.
16. Palenzona A., Iandelli A. // *Ibid.* 1974. V. 34. P. 121.
17. Du Z., Yang H., Li C. // *J. Alloys Comp.* 2000. V. 297. P. 185.
18. Qiti Guo, Kleppa O.J. // *Ibid.* 1995. V. 221. P. 45.
19. Qiti Guo, Kleppa O.J. // *Ibid.* 1995. V. 221. P. 50.
20. Qiti Guo, Kleppa O.J. // *Ibid.* 1997. V. 248. P. 185.
21. Cirafici S. // *Thermochim. Acta*. 1986. V. 99. P. 187.
22. Hennemann K., Shaller H. // *Ber. Bunseng. Phys. Chem.* 1995. V. 99. № 8. P. 1015.
23. Colinet C., Buschow K.H.J. // *Philips J. Res.* 1986. V. 41. P. 445.
24. Colinet C., Pasturel A., Buschow K.H.J. // *Metall. Trans. A.* 1987. V. 18 A. P. 903.
25. Algami R., Schaler H. // *J. Alloys Comp.* 1999. V. 283. P. 173.
26. Зайцев А.И., Пронин А.В., Приселков Ю.А., Несмеянов А.Н. // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Хим.* 1982. Т. 23. № 5. С. 462.
27. Palenzona A., Cirafici S. // *Thermochim. Acta*. 1974. V. 10. P. 313.
28. Qiti Guo, Kleppa O.J. // *Z. Metallkund.* 1996. B. 87. № 10. S. 796.1.

УДК 541.127

КИНЕТИКА ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА БУТИЛАЦЕТАТА
В РАСТВОРИТЕЛЯХ ВОДА–1,4-ДИОКСАН

© 2002 г. М. Ю. Панов, О. Б. Соколова

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 21.12.2001 г.

Определены константы скорости реакции бутилацетата с ионом OH^- в бинарных растворителях вода–1,4-диоксан при четырех температурах. Особенно подробно изучена область составов с большим содержанием воды. Разделены эффекты сольватации реагентов и активированного комплекса. Установлено, что в терминах энергии Гиббса сольватации кинетическое поведение аналогично в смесях воды с ацетонитрилом, изопропанолом, *трет*-бутанолом и диоксаном, однако, при рассмотрении энтальпийных эффектов эти системы обнаруживают различия.

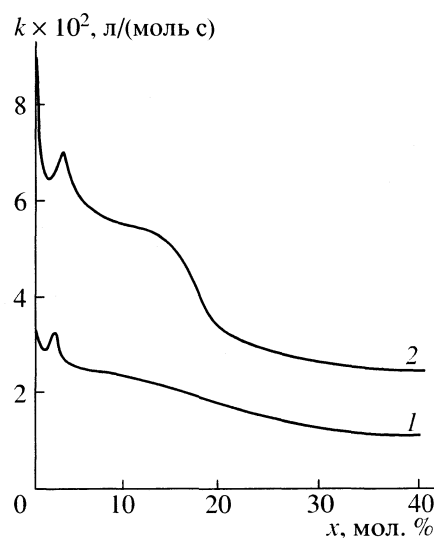
Данная работа продолжает систематические исследования влияния структуры и физико-химических свойств водно-органических растворителей на кинетику органических реакций. Щелочной гидролиз бутилацетата был нами изучен в системах растворителей вода–ацетонитрил [1, 2], вода–*трет*-бутиловый спирт [3, 4], вода–изопропиловый спирт [4]. Как было показано, сложные структурные свойства водно-органических систем [5] достаточно ярко проявляются в кинетике реакций, что позволяет использовать кинетические измерения (наряду с другими физико-химическими методами) для получения информации о межмолекулярных взаимодействиях в этих растворах.

Система вода–1,4-диоксан представляет в этом отношении большой интерес, так как только в этом случае вода смешивается с неполярным компонентом во всех отношениях. С точки зрения кинетики рассматриваемой реакции, растворы вода–диоксан также заслуживают пристального внимания, поскольку имеющиеся в литературе данные о кинетике щелочного гидролиза сложных эфиров в этих средах разрозненны и противоречивы. Так, в работе [6] исследовался щелочной гидролиз метил-, этил- и пропилацетатов в разбавленных по диоксану растворах и во всех случаях наблюдалось монотонное уменьшение константы скорости. В наших предварительных исследованиях гидролиза BuOAc при 303 К также отмечена монотонная зависимость [3], а в работе [7] обнаружен максимум k при $x \sim 0.02$ (x -мольная доля диоксана) и $T = 308$ К.

В этой связи было решено выполнить подробное политермическое исследование кинетики щелочного гидролиза BuOAc в смесях H_2O –диоксан с особо тщательной проработкой водной области составов ($x_w > 0.95$). Исследования были выполнены при 283, 293, 298 и 303 К. При этом концент-

рационный интервал составлял 0–40 мол. % диоксана при 283 и 298 К. При двух других температурах изучена только область до 4 мол. % диоксана, так как для больших концентраций имеются литературные данные, хорошо “стыкующиеся” с нашими [8].

Методика экспериментальных измерений была прежней [1–4], погрешности определения констант скорости $\sim 1.5\%$. Значения k при двух температурах представлены на рисунке, из которого видно, что характер зависимости $k(x)$ весьма сложен, причем в области $x \sim 0.02$ – 0.03 все-таки имеет место небольшой локальный максимум k , причем настолько узкий, что его легко не заметить, если развертка по составу не очень детальная. В табл. 1 приведены квазитермодинамические ак-



Зависимости константы скорости щелочного гидролиза бутилацетата в растворителях вода–диоксан от концентрации диоксана при 283 (1) и 298 К (2).

тивационные параметры реакции, вычисленные по теории переходного состояния. Погрешности составляют 0.1 кДж/моль (ΔG^\ddagger), 1.0 кДж/моль (ΔH^\ddagger), 3 Дж/(моль К) (ΔS^\ddagger).

Прежде, чем перейти к обсуждению результатов, остановимся кратко на свойствах растворов вода–диоксан. Водные растворы диоксана изучались достаточно интенсивно различными методами [5], но обобщить результаты исследований в единую непротиворечивую картину крайне сложно. Подробное термодинамическое исследование [9] показало, что концентрационная и температурная зависимости термодинамических свойств растворов H_2O –диоксан очень похожа на полученные для смесей вода–этанол. Это позволяет предположить, что определяющим фактором образования таких растворов являются водородные связи между молекулами воды и диоксана.

О доминирующей роли водородных связей в структуре растворов H_2O –диоксан свидетельствуют и данные раман-спектроскопии [10]. Наличие в молекуле диоксана четырех метиленовых групп предполагает, что определенную роль в их свойствах должны играть гидрофобные эффекты. Данные компьютерного эксперимента показывают, однако, что в разбавленных водных растворах диоксана клатратная структура из молекул воды вокруг молекулы диоксана очень сильно искажена опять-таки вследствие образования водородных связей [11]. Флуктуации концентраций в водных растворах диоксана малы и практически не зависят от температуры [12], что подтверждается и малостью экстремумов на концентрационной зависимости интегралов Кирквуда–Баффа [13]. Это означает, что в средней области концентраций ($x = 15$ –40 мол. %) водные растворы диоксана не имеют микрогетерогенной структуры в отличие от типично “гидрофобных” систем типа H_2O –*трет*-бутанол [2].

Перейдем теперь непосредственно к анализу полученных данных. Отметим резко немонотонный характер концентрационной зависимости констант скорости (рисунок). Локальный максимум k отмечался выше, здесь обратим внимание на заметное увеличение отрицательной производной dk/dx в области $x = 15$ –20 мол. %. Именно концентрация $x \sim 0.17$ связывается со структурным переходом в растворе, согласно данным диэлектрической спектроскопии [14]. Как видно из табл. 1, в этой области отмечается также заметный скачок энтальпии и энтропии активации.

Наиболее информативным является анализ кинетики путем разделения эффектов сольватации реагентов и активированного комплекса (АК) [1–4]. Для этого необходимы данные о стандартных энергиях Гиббса переноса реагентов из воды в смеси H_2O –диоксан. Для гидроксид-иона, как и ранее [15], данные брались из работ [6, 16], в ко-

Таблица 1. Квазитермодинамические активационные параметры реакции щелочного гидролиза бутилацетата в бинарных растворителях вода–диоксан при 298 К и различных концентрациях диоксана (x)

x , мол. %	ΔG^\ddagger , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)
0.00	79.0	41.4	126
0.50	79.3	39.2	134
1.00	79.6	36.5	145
1.50	79.7	37.1	143
2.00	79.4	39.6	134
3.00	79.6	37.6	141
4.00	79.8	37.4	142
5.00	79.9	37.1	144
8.00	80.1	35.8	149
10.0	80.2	35.5	150
15.0	80.3	34.7	153
20.0	81.3	32.0	165
30.0	81.7	34.2	159
40.0	82.1	35.1	158

торых приведены существенно разные значения, так что расчеты выполнены с двумя наборами величин $\delta\mu^\circ(OH^-)$. Для бутилацетата необходимых сведений в литературе найти не удалось. Мы воспользовались значениями энергий Гиббса переноса $MeOAc$, $EtOAc$, $PrOAc$ из [6] и экстраполяцией в гомологическом ряду получили значение $\delta\mu^\circ(BuOAc)$. При расчетах использовались собственные данные о свободных энергиях активации. Результаты приведены в табл. 2. Полученная картина в целом та же, что и в других изученных системах растворителей [1–4]. Термодинамические эффекты дестабилизации заряженных частиц (ионы OH^- , АК) в значительной мере компенсируют друг друга, так что наблюдаемая скорость реакции определяется сольватацией молекул эфира.

В терминах энергии Гиббса четыре изученных системы растворителей ведут себя аналогично. Для выявления различий требуется анализ в терминах энтальпии и энтропии, однако, он затруднен отсутствием сведений об энтальпиях переноса иона OH^- из воды в бинарные растворители. Данные по энтальпиям растворения бутилацетата в смесях воды с изопропанолом и диоксаном [17] позволяют с использованием наших значений энтальпий активации вычислить разности $\delta\Delta h = \delta[h^\circ(АК) - h^\circ(OH^-)]$, где h° – стандартная парциальная мольная энтальпия. Результаты приведены в табл. 3, из которой видно существенное различие между двумя системами. Только в смесях с диоксаном энтальпии активации при всех составах ниже, чем в воде. Компенсация сольватации

Таблица 2. Разделение эффектов сольватации реагентов и активированного комплекса (кДж/моль) для реакции щелочного гидролиза BuOAc в смесях H₂O–диоксан при 298K

x, мол. %	$\delta\Delta G^\ddagger$	$\delta\mu^\circ(\text{OH}^-)$		$-\delta\mu^\circ(\text{BuOAc})$	$\delta\mu^\circ(\text{AK})$	
		[16]	[6]		[16]	[6]
1	0.6	1.8	1.3	0.4	2.0	1.5
3	0.8	5.0	2.8	1.2	4.6	2.4
5	1.3	7.7	4.1	1.9	7.1	3.5
10	1.9	13.0	7.0	4.6	10.3	4.3
15	2.4	15.7	9.8	5.4	12.7	6.8
20	3.6	18.0	12.0	5.9	15.7	9.7

Таблица 3. Энтальпийные эффекты сольватации (кДж/моль) реагентов и активированного комплекса для щелочного гидролиза BuOAc в смесях H₂O–диоксан и H₂O–изопропанол при 298 K (x – содержание органического компонента, $\delta\Delta h = \delta[h^\circ(\text{AK}) - h^\circ(\text{OH}^-)]$)

x, мол. %	$\delta h^\circ(\text{BuOAc})$	$\delta\Delta H^\ddagger$	$\delta\Delta h$	$\delta h^\circ(\text{BuOAc})$	$\delta\Delta H^\ddagger$	$\delta\Delta h$
изопропанол			диоксан			
3	13.5	-1.7	11.8	2.7	-3.8	-1.1
5	20.5	-8.7	11.8	4.2	-4.3	-0.1
10	23.0	0.1	23.1	12.0	-5.9	6.1
20	17.0	5.9	22.9	16.6	-9.4	7.2
30	16.0	7.2	23.2	16.0	-7.2	8.8

Таблица 4. Вклады (кДж/моль) в энергию Гиббса переноса иона OH⁻ и активированного комплекса реакции щелочного гидролиза BuOAc из воды в смеси H₂O–диоксан при 298 K

x, мол. %	$\delta\mu_{\text{ion}}^\circ$		$\delta\mu_{\text{B}}^\circ$	$\delta\mu_{\text{i-d}}^\circ$	$-\delta\mu_{\text{cav}}^\circ$	$\delta\mu_{\text{rem}}^\circ$	
	[16]	[6]				[16]	[6]
OH ⁻							
1	1.8	1.3	0.4	0.3	0.1	1.2	0.7
3	5.0	2.8	1.2	0.9	0.6	3.5	1.3
5	7.7	4.1	1.9	1.4	1.7	6.1	2.5
10	13.0	7.0	3.9	2.9	2.8	9.0	3.0
15	15.7	9.8	6.3	4.3	4.0	9.1	3.2
20	18.0	12.0	9.1	5.7	4.8	8.0	2.0
Активированный комплекс							
1	2.0	1.5	0.2	0.1	0.4	2.1	1.6
3	4.6	2.4	0.6	0.4	2.0	5.6	3.4
5	7.1	3.5	0.9	0.7	5.4	10.9	7.3
10	10.3	4.3	1.9	1.4	9.2	16.2	10.2
15	12.7	6.8	3.1	2.0	12.6	20.2	14.3
20	15.7	9.7	4.4	2.7	15.1	23.7	17.7

между заряженными частицами $\delta\Delta h$ в системе H₂O–диоксан весьма значительная, так что величины $\delta\Delta H^\ddagger < 0$ обусловлены пересольватацией молекул эфира. В системе с изопропанолом, не-

смотря на большие значения $\delta h^\circ(\text{BuOAc})$ наблюдаемые изменения $\delta\Delta H^\ddagger > 0$ связаны с сольватацией анионов. Заметим также, что в обеих системах добавление органического соразтворителя к воде

приводит к резкому возрастанию парциальной мольной энтропии молекул эфира, так как $\Delta\mu^\circ(\text{BuOAc}) < 0$. Это вполне логично ожидать для гидрофобных молекул в водных растворах [5].

Так как в реакции принимают участие заряженные частицы, представляло значительный интерес оценить вклады в их пересольватацию от различных видов взаимодействий. Это было сделано в рамках метода Бакингема–Кима. Обсуждение подхода и все расчетные формулы приведены в [18]. Результаты содержатся в табл. 4, в которой приведены следующие вклады: борновский $\Delta\mu_{\text{B}}^\circ$, ион-дипольный $\Delta\mu_{\text{i-d}}^\circ$, работа образования полости в растворителе $\Delta\mu_{\text{cav}}^\circ$, а также “остаточный” $\Delta\mu_{\text{rem}}^\circ$, призванный учитывать те взаимодействия, которые не описываются предыдущими членами. При расчетах использовались следующие значения физико-химических параметров [3, 18]: дипольные моменты молекул воды и диоксана, равные: 1.85 и 0.45 D; диаметры твердых сфер (нм): 0.312 (ОН⁻), 0.277 (H₂O), 0.480 (диоксан), 0.648 (АК); значения диэлектрической проницаемости растворов H₂O–диоксан брались из [19, 20], мольные объемы – из [5, 21]. Из табл. 4 видно, что термодинамические эффекты пересольватации $\Delta\mu_{\text{ion}}^\circ$ в сильной степени определяются неэлектростатическим членом $\Delta\mu_{\text{rem}}^\circ$, учитывающем, по нашему мнению, прежде всего, влияние водородных связей и структурных переходов в растворе. Диоксан не может эффективно сольватировать анионы. Препятствуют же росту химического потенциала ионов термодинамически благоприятные вклады работы образования полости.

Таким образом и для данной системы растворителей справедлив сделанный нами ранее вывод [4] о том, что структурные и термодинамические свойства водно-органических сред хорошо отражаются в кинетических закономерностях реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсного центра фундаментального естествознания Министерства образования Российской Федерации (грант Е 00-5.0-17).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панов М.Ю., Соколова О.Б., Пикуза Н.Г. // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. № 3. С. 388.
2. Панов М.Ю., Соколова О.Б. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 7. С. 1199.
3. Панов М.Ю., Гарипова В.Р. // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. № 6. С. 935.
4. Панов М.Ю., Соколова О.Б. // Там же. 1997. Т. 67. № 11. С. 1799.
5. Belousov V.P., Panov M.Yu. Thermodynamic properties of aqueous solutions of organic substances. Boca Raton; L.; Tokyo: CRS Press, 1994. 368 p.
6. Villiermaux S., Delpuech J.J. // Bull. Soc. chim. France. 1974. № 11. P. 2541.
7. Yager B.J., Kay C.B., Mastrovich J.D., Whittington L.E. // Texas J. Sci. 1969. V. 21. № 1. P. 3.
8. Costeanu G., Landauer D., Mateescu G. // Rev. roum. chim. 1970. V. 15 № 3. P. 27.
9. Макарова Н.Л. Термодинамическое исследование тройной системы этиловый спирт–диоксан–вода и соответствующих двойных систем: Дис. ... канд. хим. наук. Л.: Изд. ЛГУ, 1972.
10. Tanabe K. // J. Mol. Liquids. 1984. V. 29. № 2. P. 105.
11. Remerie K., van Gunsteren W.F., Engberts J.B.F.N. // Rec. trav. chim. Pays-Bas. 1985. V. 104. № 3. P. 79.
12. Iwasaki K., Fujiyama T. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 4. P. 463.
13. Matteoli E., Lepori L. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 6. P. 2856.
14. Mashimo S., Miura N. // Ibid. 1993. V. 99. № 12. P. 9874.
15. Панов М.Ю., Соколова О.Б., Еременко И.Е. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. № 7. С. 1156.
16. Wells C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1978. V. 74. № 6. P. 1569.
17. Ларина Т.В., Керн А.П., Лебедь В.И. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 12. С. 2171.
18. Панов М.Ю., Соколова О.Б. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 6. С. 963.
19. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977. 399 с.
20. Marcus Y. Ion Solvation N.Y.: J. Wiley. 1985. 306 p.
21. Sakurai M. // J. Chem. Eng. Data. 1992. V. 37. № 4. P. 492.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ ПРОПАНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА
НА ПЕРФТОРТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНЕ Fe(III),
НАНЕСЕННОМ НА ОКСИД АЛЮМИНИЯ

© 2002 г. А. А. Аббасов, С. З. Зульфугарова, Л. М. Гасанова, Т. М. Нагиев

Национальная академия наук Азербайджана,

Институт теоретических проблем химической технологии им. акад. М.Ф. Нагиева, Баку

E-mail: itpcht@itpcht.ab.az

Поступила в редакцию 15.01.2002 г.

Усовершенствована методика нанесения перфтортетрафенилпорфирина Fe(III) на оксид алюминия, который является эффективным неорганическим биомиметиком цитохрома P-450. В условиях газофазного гидроксирования пропана пероксидом водорода показана стабильная монооксигенная активность биомиметического катализатора. Предложен наиболее вероятный механизм биомиметического гидроксирования пропана пероксидом водорода, позволивший с помощью уравнения Михаэлиса–Ментен осуществить кинетическое моделирование экспериментально наблюдаемых закономерностей монооксигенной реакции и оценить кинетические параметры реакции.

Как известно [1], большинство органических реакций с участием пероксида водорода протекает в условиях химического сопряжения с реакцией разложения H_2O_2 . Согласно [2], совместное протекание этих реакций носит синхронный характер, а их взаимодействие приводит к одновременно усилению одной и к ослаблению другой реакции. Такое взаимодействие синхронных реакций в [3] было названо химической интерференцией, качественную и количественную оценку которой осуществляют с помощью уравнения детерминанты и условия когерентности с учетом характерных фазовых сдвигов. Реализация монооксигенных реакций (гидроксирования и эпоксидирования) в рамках представлений о химической интерференции открывает перед химиками новые возможности и подходы к решению фундаментальных задач современной химии, связанных с созданием такого технологического дизайна, который обеспечивал бы энергетически выгодные, высокоселективные и экологически чистые процессы.

Синхронизация реакций гидроксирования и разложения пероксида водорода с помощью биомиметического катализатора позволяет осуществить их в режиме взаимного усиления и ослабления (химическая интерференция) и в сравнительно мягких условиях достаточно легко регулировать скорость этих реакций. Эта нетрадиционная технология химического эксперимента была использована нами для гидроксирования пропана пероксидом водорода в изопропиловый спирт в присутствии биомиметического катализатора – перфтортетрафенилпорфирина железа(III), нанесенного на оксид алюминия.

Существует целый ряд методов получения изопропилового спирта. Так, метод серно кислотной гидратации пропилена предполагает наличие двух стадий: сульфатирование пропилена с образованием моноизопропилсульфата и диизопропилсульфата, которые на второй стадии подвергаются гидролизу. Основные недостатки метода – использование высококонцентрированной H_2SO_4 в относительно больших количествах (содержание H_2SO_4 в исходной реакционной смеси >50%), необходимость концентрирования H_2SO_4 после стадии гидролиза (что ведет к увеличению энергетических затрат), применение высокого давления (≈ 30 атм), стадийность процесса, образование большого количества побочных продуктов (некоторые из них до сих пор не находят квалифицированного применения), требование дорогостоящего технологического оформления, способного выдержать сильную коррозию [4].

Несколько предпочтительнее получение изопропилового спирта прямой гидратацией пропилена. Процесс может осуществляться в жидкой (“Токуяма сода”), газожидкостной (Deutsche Texaco) и газовой (VEBA CHEMIE) фазах. Эти процессы проводятся под высоким давлением (от 25–200 атм), требуют использования кислотных катализаторов и большого расхода водяного пара, вызывающих коррозию технологических аппаратов. Кроме того, они трудоемки, что связано с загрузкой, выгрузкой, синтезом и регенерацией катализатора (причем в большинстве известных работ срок службы катализатора не указывается), характеризуются значительным количеством побочных продуктов, необходимостью в специальном техноло-

гическом оборудовании, изготовленного из дорогостоящих марок легированных сталей и т.д. [4].

Сравнительно недавно при синтезе изопропилового спирта жидкофазным окислением пропана кислородом в присутствии тетрафенилпорфириновых и фторированных комплексов [5] в статической системе установлено, что фторированные комплексы железа превышают по своей активности нефторированные в ~ 100 – 200 раз (125°C), длительность действия катализатора также растет. Однако повышение температуры до 150°C уменьшает срок действия катализатора до 3 ч. Таким образом, процессы синтеза изопропилового спирта имеют ряд существенных недостатков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наиболее сложен многостадийный синтез активного центра биомиметического катализатора, на начальной стадии которого синтезировался тетрапентафторфенилпорфирин Zn(III) , а на заключительной – осуществлялась иммобилизация растворенной в диметилформамиде (ДМФ) активной массы перфтортетрафенилпорфирина железа(III) (пер-FTPhPFe(III)) посредством пропитки нейтрального, активного оксида алюминия (частицы сферической формы диаметром 1.5 мм) в количестве 1.58 г (с удельной поверхностью не менее $500 \text{ м}^2/\text{г}$) [6]. Затем синтезированный катализатор – перфтортетрафенилпорфирин железа(III), иммобилизованный на носителе кислотнo-основной природы (Al_2O_3), подвергли жидкофазному тестированию на катализную активность в реакции разложения пероксида водорода в статической системе. По результатам данного тестирования можно было утверждать, что синтезированный каталитический биомимитатор имеет высокую катализную активность [6], причем концентрация пероксида водорода варьировалась в интервале 5–30 мас. %. Навеску синтезированного биомиметического катализатора периодически помещали в водный 30%-ный раствор пероксида водорода, где катализатор проявлял высокую устойчивость к действию пероксида водорода в течение нескольких месяцев. В этой связи следует особо отметить отсутствие дезактивации тестируемого биомиметического катализатора в катализной реакции. Подобное предварительное испытание катализатора (перед тем как исследовать его на монооксигеназную активность) позволило оценить стабильность и устойчивость к действию интермедиатов гомогенного распада H_2O_2 .

Реакцию гидрокселирования пропана проводили в проточном реакторе интегрального типа. Реактор представлял собой трубку длиной 11.5 см и диаметром 2.20 см, изготовленную из тугоплавкого кварцевого стекла. Объем реакционной зоны составлял 3.0 см^3 . Анализ газовых и жидких продуктов реакции осуществляли методом газо-

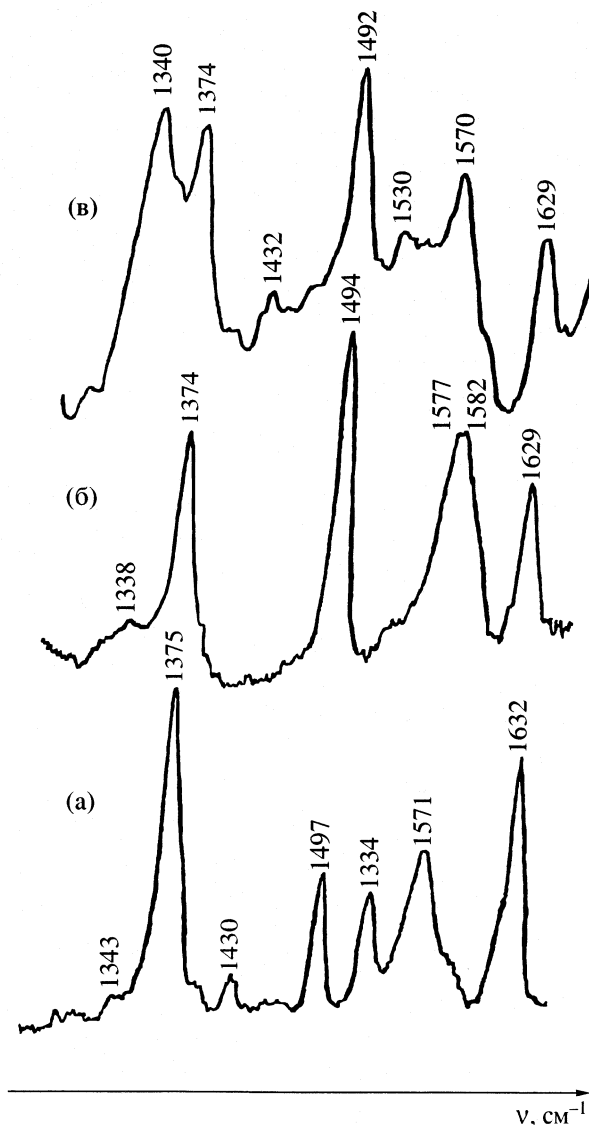


Рис. 1. Резонансные раман-спектры: а – свободного хлорида гемина, б – 1%-ного биомимитатора (катализатора), в – биомимитатора после реакции с H_2O_2 .

жидкостной хроматографии, где насадкой служил “Порапак Q”.

Исследование кинетических закономерностей монооксигеназной реакции проводили в интервале 180 – 170°C при атмосферном давлении, объемных скоростях подачи пропана 0.3 – 1.09 л/ч и пероксида водорода 1.03 – 7.7 мл/ч , мольных соотношениях $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{H}_2\text{O}_2$, равных $1 : 0.5$, $1 : 1$, $1 : 2$ и $1 : 3$.

Ранее с целью выяснения взаимодействия между ионом Fe^{3+} и матрицей (Al_2O_3), были сняты и интерпретированы резонансные раман-спектры для биомимитатора $\text{PPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Лаборатория проф. Дж. Тернера, Вирджинский университет “Содружества”, г. Ричмонд, США). На рис. 1 приведены резонансные раман-спектры свободного хлорида гемина, катализатора $\text{PPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

(с 1% активной массы) и его отработанного в каталазной реакции образца. Следует отметить тот факт, что все образцы катализаторов (различающиеся количеством адсорбированного гематина) проявили идентичный резонансный раман-спектр со смещением частот колебаний гема относительно свободного хлорида гема. Спектры электронного отражения указывают на изменение электронного окружения для нанесенного гема по сравнению со свободным, что подтверждается изменением интенсивностей резонансного раман-спектра вследствие изменения координации гемового железа при связывании с матрицей.

Резонансные раман-спектры с π/σ -донорным аксиальным лигандом в Fe-центре показали, что им может быть группа AlO^- каркаса окиси алюминия [7]. Характеристические частоты осажденного порфирина ν_3 ($1491-1994\text{ см}^{-1}$) и ν_{10} ($1629-1613\text{ см}^{-1}$) несколько занижены по сравнению с соответствующими частотами (1497 и 1632 см^{-1}) в резонансном раман-спектре несвязанного хлорида гема. Частота в области 1577 см^{-1} осложнена вкладом других типов колебаний и не может быть четко определена. Зеленая окраска Al_2O_3 с нанесенным гематином после каталазной реакции переходит в желтую, а резонансный раман-спектр отработанного образца указывает на то, что гемовая часть оказывается интактной, по крайней мере, частично. Кроме того, было выявлено сходство значений частот резонансных раман-спектров $\nu_4 = 1372-1374\text{ см}^{-1}$, $\nu_3 = 1492-1494\text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 1574-1577\text{ см}^{-1}$, $\nu_{37} = 1582-1593\text{ см}^{-1}$, $\nu_{10} = 1629-1631\text{ см}^{-1}$ для катализатора $PPFe^{3+}OH/Al_2O_3$ с характерными для железопропорфирина каталазы [1].

Подобное исследование резонансных раман-спектров позволило также сделать вывод о присутствии высокоспинового гемового иона Fe^{3+} в пятом координационном положении. По уменьшению частоты ν_4 комплекса до 1361 см^{-1} в ходе его восстановления можно сделать вывод об участии π -донорного аксиального лиганда иона железа, что приводит к подтверждению предположений о наличии связи $Fe^{3+}-O-Al$.

На основании изложенного выше можно провести своеобразную аналогию между ионом Fe^{3+} данного катализатора и пятым координационным высокоспиновым ионом Fe^{3+} , связанным с тирозином в ферменте катализа. Так как рассматриваемый в данной работе пер-фтортетрафенилпорфирин железа(III), иммобилизованный на Al_2O_3 (пер-FTPhPFe³⁺OH/ Al_2O_3) относится к железопорфиринсодержащим системам, то, следовательно, и для него будут характерны резонансные раман-спектры, полученные ранее для другого железопорфиринсодержащего образца ($PPFe^{3+}OH/Al_2O_3$).

Как известно [8], одним из важных аспектов прикладного катализа является разработка экономичных и высокотехнологичных процессов окислительной активации низших олефинов и алканов. Применение нетрадиционных методов, в особенности имитационного катализа [1-3] для активации C-H-связей в алканах с последующим гидрокселированием, позволит разработать технологический дизайн, отвечающий современным требованиям. Следует заметить, что в живых системах именно соответствующие специфичные монооксигеназные ферменты, одним из ярких представителей которых является цитохром P-450, ответственны за функционализацию алканов [2].

В случае цитохрома P-450 активным каталитическим центром является протопорфириновый комплекс железа(III), его аналог – синтезированный нами биоимитатор (пер-FTPhPFe(III)OH/ Al_2O_3). Конечно, данный биоимитик служит имитационной моделью [3] соответствующего фермента: при оптимальном подборе соответствующего носителя и условий можно достичь значительных результатов при более жестких условиях, чем в живых системах. Так, в [9] показано, что газофазные монооксигеназные реакции с участием железопропорфириновых биоимитиков, иммобилизованных на различных носителях, обладают рядом преимуществ, характерных для обычных гетерогенных катализаторов. В этом плане наибольший интерес представляет процесс газофазного гидрокселирования метана пероксидом водорода с использованием гетерогенизированных железопропорфириновых биоимитаторов [10].

Исследование влияния природы носителей на активность и устойчивость биоимитических носителей катализаторов приведены в [11]. Данные исследования показали, что устойчивость биоимитика к воздействию нагрева и окислителя во многом определяется реакционной способностью протопорфиринового кольца. С учетом этого фактора в [6] был синтезирован перфтортетрафенилпорфирин железа(III) – каталитический биоимитатор, весьма устойчивый к воздействию окислителя (H_2O_2) и повышенным температурам (до $300^\circ C$). Данная биоимитическая каталитическая система была нами испытана в реакции газофазного гидрокселирования пропана пероксидом водорода в изопропиловый спирт. Наряду с этим были изучены кинетические закономерности гидрокселирования пропана в присутствии биоимитатора пер-FTPhPFe(III)OH/ Al_2O_3 , а также наиболее вероятный механизм реакции.

На рис. 2 приведены зависимости выходов изопропилового спирта ($i-C_3H_7OH$) и молекулярного кислорода (O_2) в реакции окисления пропана (C_3H_8) от времени контакта τ . Из рис. 2 следует, что при малых τ ($\tau < 0.6$ с) гидрокселирующая активность

биоимитатора остается невысокой, а каталазная, напротив, преобладает, о чем свидетельствует кривая выхода O_2 . С увеличением τ выход $i-C_3H_7OH$ и соответственно конверсия C_3H_8 повышаются, и, начиная с $\tau = 1.1$ с, становится очевидной синхронизация кинетических кривых каталазной и монооксигеназной реакций. Ход кривой выхода O_2 в каталазной реакции свидетельствует о том, что практически полный каталитический распад H_2O_2 в O_2 протекает при малых значениях τ , так как при этом скорость гидроксилирования пропана незначительна. По мере снижения расхода H_2O_2 в каталазной реакции увеличивается выход $i-C_3H_7OH$, достигая максимума при $\tau = 1.1$ с. Дальнейшее увеличение τ ведет к синхронизации выходов продуктов как каталазной, так и монооксигеназной реакции, что, несомненно, свидетельствует о взаимодействии (сопряжении) этих двух реакций. Заметим, что во всем интервале варьирования времени контакта наблюдается полный расход пероксида водорода, который, согласно кинетике каталазной реакции и реакции гидроксилирования, соответственно распределяется между двумя данными реакциями.

На рис. 3 представлена кинетическая кривая зависимости выхода $i-C_3H_7OH$ от мольного соотношения $C_3H_8 : H_2O_2$. Видно, что при увеличении мольного соотношения пероксида водорода к пропану кривая проходит через максимум (выход 39.3 мол. %), соответствующий мольному соотношению $C_3H_8 : H_2O_2 = 1 : 2$. Одновременно наблюдается увеличение расхода H_2O_2 в каталазной реакции, так как с ростом количества подаваемого в реакционную зону пероксида водорода сокращается время контакта, что и приводит к уменьшению выхода изопропилового спирта, при мольном соотношении $C_3H_8 : H_2O_2 = 1 : 3$ он составляет 14 мол. %.

На рис. 4 представлены зависимости выходов $i-C_3H_7OH$ и O_2 от концентрации H_2O_2 в водном растворе, который подавался в реакционную зону предварительно переведенным в газообразное состояние: 15%-ной концентрации пероксида водорода соответствуют низкий выход $i-C_3H_7OH$ (20.8 мол. %) и высокий выход O_2 (42.9 мол. %). По мере увеличения концентрации H_2O_2 становится очевидной когерентная зависимость между синхронными реакциями – каталазной и монооксигеназной. Так, при концентрации пероксида водорода 20 мас. % достигается максимум выхода $i-C_3H_7OH$ (39.3 мол. %) и минимум выхода O_2 (40 мол. %). Последующее незначительное падение выхода $i-C_3H_7OH$ при концентрации пероксида водорода 25 мас. % достигает ~38 мол. %, одновременно с этим выход O_2 в каталазной реакции плавно растет до 42.5 мол. %.

Таким образом, из данных рис. 4 следует, что наиболее оптимальной концентрацией пероксида

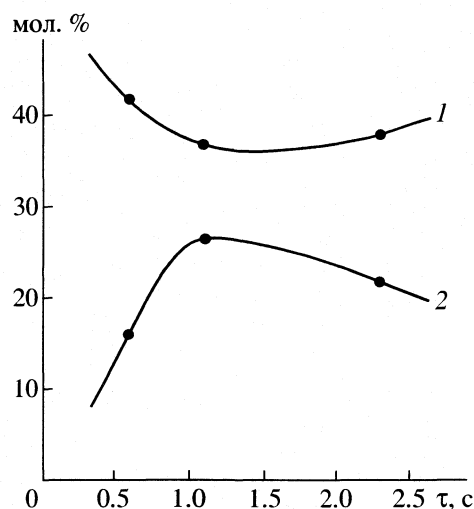


Рис. 2. Зависимости выходов продуктов реакции от времени контакта; 1 – O_2 , 2 – $i-C_3H_7OH$; $240^\circ C$, $[H_2O_2] = 20$ мас. %, $C_3H_8 : H_2O_2 = 1 : 2$.

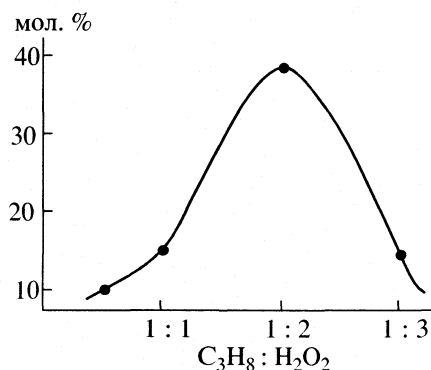


Рис. 3. Зависимость выхода $i-C_3H_7OH$ от мольного соотношения $C_3H_8 : H_2O_2$ при $240^\circ C$, $[H_2O_2] = 20$ мас. %, $v_{C_3H_8} = 0.3$ л/ч.

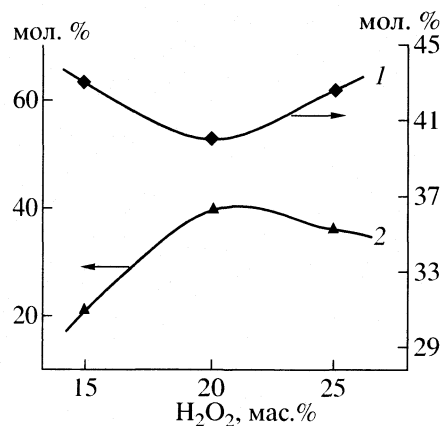


Рис. 4. Зависимости выходов продуктов реакции (1 – O_2 , 2 – $i-C_3H_7OH$), от концентрации H_2O_2 в водном растворе в реакционной зоне, $240^\circ C$, $C_3H_8 : H_2O_2 = 1 : 2$, $v_{C_3H_8} = 0.3$ л/ч, $v_{H_2O_2} = 4.24$ мл/ч, $\tau = 1.2$ с.

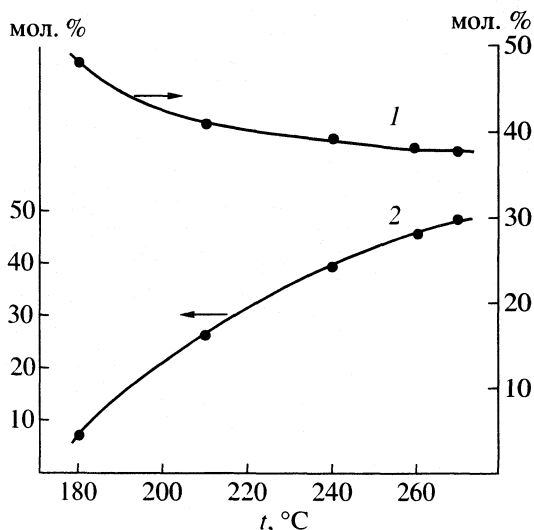


Рис. 5. Зависимости выходов продуктов реакции (1 – O_2 , 2 – $i-C_3H_7OH$) от температуры; $[H_2O_2] = 20$ мас. %, $C_3H_8 : H_2O_2 = 1 : 2$, $v_{C_3H_8} = 0.3$ л/ч, $v_{H_2O_2} = 4.24$ мл/ч, $\tau = 1.2$ с.

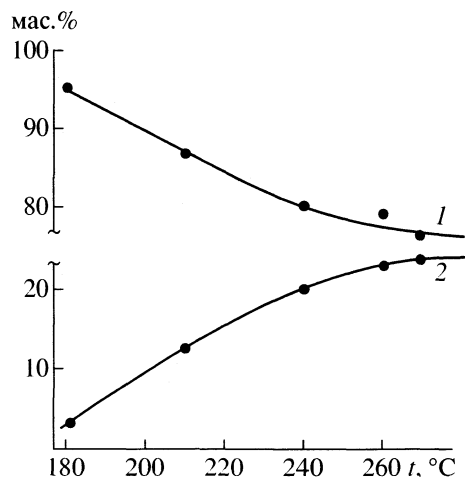


Рис. 6. Зависимости расхода H_2O_2 в катализной реакции (1) и в реакции гидроксилирования (2) от температуры.

водорода для протекания газофазного гетерогенно-каталитического процесса гидроксилирования пропана является 20 мас. %. Кроме того, можно сделать вывод о том, что в целом сильное повышение концентрации пероксида водорода ведет к снижению выхода продукта монооксигеназной реакции ($i-C_3H_7OH$), а с другой стороны, – способствует усилению катализной реакции.

На рис. 5 показаны зависимости выходов $i-C_3H_7OH$ и O_2 от температуры. С повышением температуры наблюдается увеличение выхода $i-C_3H_7OH$, наиболее оптимален для образования $i-C_3H_7OH$ температурный интервал 240–270°C. Следует заметить, что кривая выхода $i-C_3H_7OH$,

начиная с 240°C, стабилизируется, и выходы продуктов обеих реакций не сильно отличаются между собой (≈ 5 мол. %). В то же самое время кривая выхода O_2 в указанном выше интервале температур имеет тенденцию к стабилизации. Безусловно, это свидетельствует о том, что катализная реакция протекает с минимальной скоростью. Стабилизация выходов $i-C_3H_7OH$ и O_2 прежде всего указывает на то, что при этих температурах используемая концентрация пероксида водорода не достаточна для дальнейшего углубления катализной реакции и, возможно, гидроксилирования. Подобные зависимости свидетельствуют о том, что обе реакции (катализная и гидроксилирование) не только синхронно протекают, но и когерентно взаимодействуют между собой.

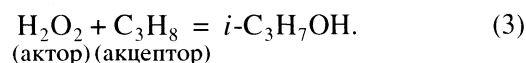
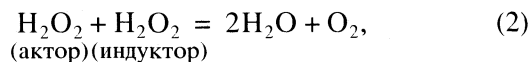
На рис. 6 представлены экспериментальные данные, показывающие расход пероксида водорода в синхронизированных реакциях. На самом деле, ход кривых на рис. 6 идентичен представленному на рис. 5, с тем лишь различием, что в последнем случае суммарный расход H_2O_2 в обеих реакциях равен его исходному количеству. Отсюда вытекает важный вывод о том, что для каждого конкретного условия сумма выходов конечных продуктов синхронных реакций будет соответствовать постоянной величине расхода H_2O_2 (актора) и в нашем случае (H_2O_2 полностью расходуется по обеим реакциям) становится справедливым следующее выражение [3]:

$$N_0 = N_1 + N_2 = \text{const}, \quad (1)$$

где N_0 – исходное количество пероксида водорода, расходуемого в обеих реакциях, N_1 и N_2 – соответственно количество пероксида водорода, расходуемого в катализной и монооксигеназной реакциях.

Выражение (1) позволяет нам, согласно теории взаимодействия синхронных реакций [2, 3], считать, что в нашем случае выполняется условие когерентности химической интерференции, которая проявляется в результате взаимодействия двух синхронных реакций: скорость протекания одной из них (катализной) уменьшается, в то время как скорость другой, синхронизированной с ней реакции (гидроксилирования) увеличивается, и наоборот.

Как отмечалось в [1], катализные и монооксигеназные реакции описываются следующей обобщенной схемой:



В основе указанного механизма взаимодействия двух сложных реакций лежит представление о том, что разложение H_2O_2 (первичная реакция)

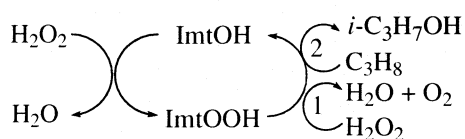
ускоряет вторичную реакцию гидроксирования пропана, и наоборот, вторичная реакция замедляет образование продуктов первичной реакции (химическая интерференция). Обязательным условием реализации химической интерференции в данной реакционной системе является ее количественная характеристика, определяемая уравнением детерминанты [1, 12]:

$$D = v(f_{a1}/f_{acc} + f_{a2}/f_{acc})^{-1}, \quad (4)$$

где f_{a1} и f_{a2} – количество актора, затраченное на образование конечных продуктов в первичной (2) и вторичной (3) реакция, f_{acc} – количество израсходованного акцептора, v – стехиометрический коэффициент актора (в нашем случае $v = 1$).

Полученные из уравнения (4) экспериментальное значение детерминанты для оптимального режима гидроксирования (240°C, мольное соотношение $C_3H_8 : H_2O_2 = 1 : 2$, концентрация водного раствора $H_2O_2 = 20$ мас. %, $v_{C_3H_8} = 0.3$ л/ч, $v_{H_2O_2} = 4.24$ мл/ч, $\tau = 1.2$ с) составляет $D \approx 0.4$. Согласно шкале детерминанты химической интерференции [1, 12], это значение находится в области химического сопряжения, когда первичная реакция (распад H_2O_2) индуцирует вторичную – гидроксирование C_3H_8 . Таким образом, две протекающие в системе синхронные реакции (катализная и гидроксирования) благодаря выполнению условия когерентности ($f_{ind} \approx const$) и индуцирования ($D \approx 0.4$) находятся в состоянии взаимодействия, образуя химическую интерференционную картину в виде синхронизированных и взаимосвязанных кинетических кривых катализной реакции и реакции гидроксирования пропана.

В исследуемой нами биомиметической каталитической системе биомиметатор катализирует две когерентные синхронные реакции, которые протекают по следующему механизму:



где ImtOH – биомиметатор пер-FTPhPFe(III)OH/Al₂O₃, ImtOOH – интермедиат, 1 – катализная (первичная) реакция, 2 – реакция гидроксирования (вторичная). Обе изображенные на схеме реакции протекают через общий интермедиат пер-FTPhPFe(III)OOH/Al₂O₃, который является переносчиком индуцирующего действия первичной реакции на вторичную.

Рассматриваемый биомиметический перфторированный катализатор представляет собой целую систему, включающую в качестве носителя неорганический Al₂O₃ кислотно-основной природы с терминальными и мостиковыми брэнстедовскими кислотными и основными центрами, игра-

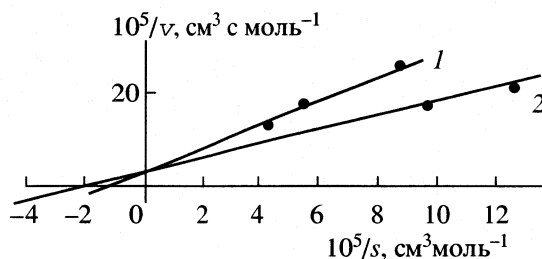


Рис. 7. Зависимости Лайнувера–Берка для биомиметического гидроксирования пропана пероксидом водорода при 240 (1) и 260°C (2).

ющими особую роль в протекании процесса [13]. Роль окислительно-восстановительного активного центра данной каталитической системы играет комплекс пер-FTPhPFe(III)OH со структурой, стабилизированной путем координации основного центра носителя (Al–O) с функциональными группами гематина через аксиальные лиганды.

Как и в газофазном эпоксировании пропилен пероксидом водорода [6], в гидроксировании пропана интермедиатом процесса является пер-FTPhPFe(III)OOH/Al₂O₃, который способен пререагировать либо с молекулой пероксида водорода, приводя к образованию продуктов катализной реакции (O₂ и H₂O), либо с молекулой пропана, образуя продукт гидроксирования (*i*-C₃H₇OH).

Предлагаемый выше механизм действия биомиметика соответствует современным представлениям о механизме функционирования его биохимических аналогов. Данное соответствие позволяет перейти к кинетическому моделированию процесса гидроксирования пропана пероксидом водорода с позиций кинетики ферментативного катализа. Заметим, что реакция образования интермедиата пер-FTPhPFe(III)OOH/Al₂O₃ является быстрой, в то время как реакция образования изопропилового спирта – медленной, а, следовательно, лимитирующей. Данное обстоятельство позволило для кинетического моделирования гидроксирования пропана в изопропиловый спирт применить уравнение Михаэлиса–Ментен в координатах Лайнувера–Берка

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_M}{v_{max}} \frac{1}{[C_3H_8]}, \quad (5)$$

где v – скорость превращения C_3H_8 , v_{max} – максимальная скорость гидроксирования, K_M – константа Михаэлиса. В соответствии с уравнением (5), для всех температур получаются прямые, отсекающие на оси ординат отрезок, равный $1/v_{max}$, на абсциссе – отрезок $1/K_M$ (рис. 7).

Найденные значения K_M позволили определить величину эффективной константы скорости $k_{эф} = 1/K_M$ при 240 и 260°C, соответственно равные 1.25×10^5 и 2.2×10^5 моль/(см³ с). По закону

Аррениуса из значений $k_{эф}$ определили эффективную энергию активации для реакции гидроксирования пропана ($E_{эф} = 64.01$ кДж/моль), которая согласуется со значениями энергии активации ферментативных реакций.

Таким образом, уравнение (5) адекватно описывает экспериментальные данные и позволяет считать предлагаемый механизм гидроксирования пропана наиболее вероятным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нагиев Т.М.* Химическое сопряжение. М.: Наука, 1989. С. 216.
2. *Нагиев Т.М.* Взаимодействие синхронных реакций в химии и биологии. Баку: ЭЛМ, 2001. 403 с.
3. *Нагиев Т.М.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 2034.
4. *Полякова З.П.* // Хим. пром-сть за рубежом. 1980. № 4. С. 54.
5. *Ellis P.E. (Jr.), Lyons J.E.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989. № 18. С. 1315.
6. *Нагиев Т.М., Гасанова Л.М., Зульфугарова С.З., Мустафаева Ч.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2063.
7. *Posner G.H.* // Angew. Chem. Internat. Ed. Engl. 1978. В. 9. S. 487.
8. *Крылов О.В.* // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 3. С. 472.
9. *Нагиев Т.М.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 6. С. 967.
10. *Нагиев Т.М., Аббасова М.Т.* // Там же. 1997. Т. 71. № 7. С. 1220.
11. *Нагиев Т.М., Аббасова М.Т.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 1. С. 18.
12. *Нагиев Т.М.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 3. С. 456.
13. *Нагиев Т.М., Гасанова Л.М.* // Там же. 1997. Т. 71. № 7. С. 1216.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 542.61

**ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ ПРАВИЛА АДДИТИВНОСТИ
ИНКРЕМЕНТОВ ЭНЕРГИИ ГИББСА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП
ДЛЯ ОПИСАНИЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕЖДУ *n*-ОКТАНОМ И ВОДОЙ**

© 2002 г. С. М. Лещев

Белорусский государственный университет, Минск

Поступила в редакцию 08.01.2002 г.

При $20 \pm 1^\circ\text{C}$ в экстракционной системе *n*-октан–вода, характеризующейся исчезающе малой взаимной растворимостью компонентов фаз, систематически изучено распределение органических неэлектролитов различных классов (углеводородов и их галогенпроизводных, кислород-, азот-, сера- и фосфорсодержащих веществ) и различного строения (моно- и полифункциональных веществ, изомеров, гетероциклов). Рассчитаны константы распределения веществ и инкременты метилоеновой и функциональных групп в логарифм константы распределения. Сопоставлены рассчитанные с использованием инкрементов и определенные экспериментально константы распределения веществ различного строения. На основании анализа полученных данных сформулированы границы применимости правила аддитивности для описания и прогнозирования распределения веществ в указанной системе. Отмечена ценность полученных данных для быстрой и корректной оценки энергии Гиббса гидратации и сольватации органических неэлектролитов.

Принцип аддитивности энергии Гиббса распределения эффективно применяется для описания и прогнозирования экстракционных равновесий в многочисленных системах жидкость – жидкость [1, 2]. Вместе с тем, его использование существенно ограничивается допущением об отсутствии сколько-нибудь сильных взаимодействий групп в молекулах распределяемого вещества [1]. Эти ограничения были хорошо продемонстрированы на примере ставшей классической экстракционной системы *n*-октанол – вода [1]. Указанная система наиболее подробно изучена, а массив данных по распределению органических неэлектролитов в ней насчитывает несколько тысяч констант распределения. Однако следует иметь в виду, что органическая фаза системы характеризуется очень высокой сольватирующей способностью и большой растворимостью в ней воды [1]. Перечисленные факторы способствуют не только сильнейшему уменьшению кажущегося сродства полярных групп распределяемых веществ к водной фазе, но и к искажению и нивелированию эффектов внутримолекулярных взаимодействий в молекулах распределяемых веществ. Поэтому замена сильно сольватирующего октанол на инертные и несклонные к специфическим взаимодействиям с распределяемыми веществами алифатические углеводороды позволит наиболее четко проследить влияние внутримолекулярных взаимодействий на распределение органических неэлектролитов и кажущееся сродство их функциональных групп к воде.

Ранее было показано, что данные по распределению в системе октан – вода могут быть использованы для быстрой и корректной оценки энергии гидратации и сольватации органических неэлектролитов [3]. Это обусловлено тем, что энергии Гиббса неспецифической сольватации неэлектролитов октаном могут быть сравнительно легко рассчитаны из величин рефракций их молекул с поправкой на индукционные взаимодействия с октаном [3]. Между тем, в настоящее время результаты исследования распределения различных классов органических неэлектролитов в системе октан – вода сравнительно немногочисленны и практически не систематизированы [3–5]. В связи с этим расширение банка данных по константам распределения в указанной системе и разработка корректных способов “свертывания” полученной информации представляются весьма актуальными и полезными.

Цель настоящего сообщения – на основе систематического изучения распределения различных классов органических неэлектролитов в системе октан – вода установить границы применимости правила аддитивности для описания и прогнозирования распределения веществ разнообразного строения в вышеуказанной системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Распределение органических неэлектролитов изучали при $20 \pm 1^\circ\text{C}$ в идеальной области концентрации компонентов в октановой и водной фазах

Таблица 1. Константы распределения углеводородов и галогенуглеводородов (P) и инкременты групп (I_{Φ}) с системе октан–вода [2, 4]

Вещество	P	I_{Φ}	Вещество	P	I_{Φ}
Циклопентан	1800	2.94	Антрацен	46000	4.34
Циклогексан	5200	3.40	Фенантрен	30000	4.16
Пентен-1	1800	1.05	Пирен	87000	3.62
Циклогексен*	2000	0.78	1,2-Бензантрацен	325000	5.19
Стирол	1200	1.10**	<i>n</i> -Фтортолуол*	1000	0.38**
Стильбен(транс)	56000	0.79***	Хлористый пропилен	100	-0.20
Гексин-1	620	-0.04	Хлорбензол	240	0.40**
Гексин-2	710	-0.30	Бромистый этил	37	0.01
Фенилацетилен	460	0.68**	Бромбензол	410	0.63**
Этилфенилацетилен	8200	0.36**	Йодистый этил	125	0.53
1,3-Пентадиен	550	1.76	Йодбензол	1700	1.25**
Бензол	200	1.98	Бензилхлорид*	470	0.06
Дифенил	33000	4.21, 2.26**	1-Бромнафталин*	31000	1.32**
Флуорен	31000	4.18	Аллилхлорид*	60	0.10
Нафталин	3100	3.17			

* Наши данные.

** Инкремент функциональной группы, связанной с одним ароматическим заместителем;

*** – с двумя ароматическими заместителями.

с использованием методик, описанных в работе [2]. Константы распределения рассчитывали как отношение равновесных концентраций веществ в этих фазах. Для подавления диссоциации органических кислот и оснований в водной фазе использовали добавки минеральных кислот и щелочей. Рассчитывали инкременты энергии Гиббса метиленовой (I_{CH_2}) и функциональных групп органических неэлектролитов, связанных с линейным алифатическим радикалом, в логарифм константы распределения. Рассчитывали также инкременты Гиббса функциональных групп (I_{Φ}^*), связанных с аллильными, бензильными, винильными, фенильными и нафтильными заместителями, а также инкременты самих указанных выше заместителей.

Инкременты метиленовой группы и углеводородных заместителей, определенные из данных по экстракции гомологов алифатических органических неэлектролитов и из данных по экстракции непредельных и ароматических углеводородов, составили: для метиленовой группы – 0.63, для винильной группы, соединенной с алифатическим радикалом, – 1.05, для винильной группы, соединенной с арильным радикалом, – 1.10, для фенильного и нафтильного радикала – 1.98 и 3.17 соответственно. Любопытно, что для системы октанол–вода инкремент метиленовой группы составляет 0.53, винильной – 0.91, фенильной – 1.83, нафтильной – 3.1 [1].

Инкременты функциональных групп органических неэлектролитов рассчитывались по уравнениям:

$$I_{\Phi} = \lg P - iI_{\text{CH}_3} - (n - i)I_{\text{CH}_2}, \quad (1)$$

$$I_{\Phi}^* = \lg P - mI_{\text{C}_6\text{H}_5} - (i - m)I_{\text{CH}_3} - (n - i + m)I_{\text{CH}_2}, \quad (2)$$

где I_{Φ} – инкремент функциональной группы, соединенной с линейным алифатическим радикалом, I_{Φ}^* – инкремент группы, связанной как с алкильными, так и арильными заместителями, n – число метиленовых групп в радикале, m – число арильных групп, связанных с функциональной группой, i – замещенность группы (от одного до трех заместителей), I_{CH_3} – инкремент метильной группы, равный 1.5 I_{CH_2} [5]. Соответственно инкремент атома водорода углеводородного радикала составлял половину инкремента метиленовой группы. Погрешности в величинах $\lg P$ не превышали 0.02–0.04 в инкрементах метиленовой группы ± 0.01 , полярных функциональных групп ± 0.1 –0.2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные по константам распределения веществ, содержащих в молекулах одну функциональную группу, связанную с различными углеводородными заместителями или с ато-

Таблица 2. Константы распределения кислородсодержащих веществ (P) и инкременты групп (I_{ϕ}) в системе октан–вода

Вещество	P	$-I_{\phi}$	Вещество	P	$-I_{\phi}$
Бутанол	0.13	3.73	Бензальдегид*	13	0.87**
Неопентильовый спирт*	0.50	3.76	Метилэтилкетон*	0.64	2.72
Аллиловый спирт*	0.016	3.48	Циклопентанон*	0.60	2.74
Бензиловый спирт*	0.19	3.33	Бензилэтилкетон	33	2.64
Фенилэтанол	0.47	3.55	Метилвинилкетон	0.37	2.43
Фенол	0.070	3.13**	Ацетофенон	15	1.75**
1-Нафтол	3.5	2.63**	Бензофенон	1300	0.85***
2-Нафтол	1.8	2.91**	1-Ацетилнафталин	400	1.52**
Диэтиловый эфир*	6.2	2.36	Этилацетат*	2.2	2.19
Тетрагидрофуран*	1.1	2.48	Винилацетат	6.9	1.17
Бензилэтиловый эфир	200	1.86	Метилакрилат	3.1	1.51
Фенетол	290	1.10**	Фенилбензоат	3200	0.42***
Дифенилоксид	4600	0.26***	Метилбензоат	110	0.89**
1-Метоксинафталин	5700	0.36**	Дифенилкарбонат	1700	0.73***
2-Метоксинафталин	1600	0.91**	Бензойная кислота	0.083	3.05**
2-Метилфуран	93	1.02	Пропионовая кислота	4.8×10^{-3}	3.90
Масляный альдегид*	4.3	1.58	Вода*	6.6×10^{-5}	

* Данные [2, 4].

** Инкремент функциональной группы, связанной с одним ароматическим заместителем;

*** – с двумя ароматическими заместителями.

мом водорода, и по инкрементам групп приведены в табл. 1–3. Из таблиц видно, что величины инкрементов функциональных групп меняются в весьма широких пределах, а их разность достигает 14 единиц (см. фенантрильную и фосфиноксидную группы).

Очевидно, что в системе октанол – вода различие инкрементов любых групп по понятным причинам должно быть существенно меньше. В частности, для системы октанол – вода величины инкрементов нитро- и сульфоксидной групп, связанных с линейным углеводородным радикалом, равны -0.94 и -2.75 соответственно [6], и -1.39 и -6.57 для системы октан–вода (табл. 3). Указанное явление обусловлено, очевидно, очень сильной сольватацией сульфоксидной группы октанолом.

Что касается самих величин инкрементов то, согласно [4], все группы по кажущемуся средству к водной фазе можно условно разделить на гидрофобные ($I_{\phi} > 0$) и гидрофильные ($I_{\phi} < 0$). Максимальной гидрофильностью обладают группы, содержащие атомы с подвижными электронами парами, а также группы, обладающие высокой полярностью связей между атомами. При этом роль первого фактора во многих случаях преобладает над первым. В частности, кетонная группа гидрофильнее сложноэфирной, сульфоксидная – сульфонной, фосфиноксидная – фосфатной, не-

смотря на “лишние” заряженные атомы кислорода в менее гидрофильных группах. Кроме того, из табл. 2 следует, что существенный вклад в средство полярных групп к воде вносит наличие в них положительно заряженных атомов водорода (см. окси- и эфирную, карбокси- и сложноэфирную группы). С другой стороны, для аминогрупп вклад их атомов водорода в гидратационные взаимодействия, на первый взгляд, незаметен (табл. 3). Поэтому, очевидно, что “гидрофильность” полярных групп является очень сложной функцией их полярности, размера, подвижности электронных пар на их донорных атомах и эффектов сопряжения в группах.

Гидрофобность групп определяется в первом приближении их размером и полярностью. Первый фактор обуславливает усиление их сольватации октаном [3] и увеличение гидрофобного эффекта [2], действующего на такие группы. Второй фактор, наоборот, способствует их гидратации и увеличивает их средство к водной фазе. Здесь гидрофобность также является весьма сложной функцией строения групп, их размера и полярности, а также подвижности электронных пар или π -электронных систем в них. Следует подчеркнуть, что как для гидрофильных, так и для гидрофобных групп вряд ли существуют единые и обладающие прогностической ценностью зависимости

Таблица 3. Константы распределения азот-, сера и фосфорсодержащих веществ (P) и инкременты групп (I_{ϕ}) в системе октан–вода

Вещество	P	$-I_{\phi}$	Вещество	P	$-I_{\phi}$
Бутиламин	0.32	3.34	Бутиронитрил*	2.2	1.87
Изобутиламин*	0.31	3.35	Акрлонитрил	0.25	1.65
Циклогексиламин*	1.1	3.42	Бензонитрил*	15	0.80**
Вторбутиламин*	0.24	3.46	Нитробутан*	28	1.39
Третбутиламин*	0.15	3.66	Нитробензол*	30	0.49**
Анилин*	0.76	2.10**	1-Нитронафталин	730	0.31**
1-Нафтиламин	20	1.87**	Диамилформаид*	150	4.76
Бензиламин	0.43	2.96	Азобензол	5900	0.19***
Диэтиламин	0.28	3.71	N,N-Диизопропилэтиламин	200	3.69
Пиперидин	0.25	3.75	Гексилмеркаптан	1900	0.82
Гексаметиленимин	1.25	3.68	<i>n</i> -Метилтиофенол	800	0.30**
Метилбензиламин	3.5	3.01	Диэтилсульфид*	140	1.00
Метилаллиламин	0.46	2.96	Пентаметиленсульфид*	160	0.96
N-Бутиланилин	680	1.99**	Фенилметилсульфид	1000	0.09**
Дифениламин	900	0.98***	Тиофен*	81	-1.60
Пиррол	0.25	0.90	Дибензотиофен	46000	-4.35
Индол	6.9	-0.53	Диметилдисульфид*	120	-0.18
Карбазол	210	-2.00	Дибутилсульфоксид*	0.13	6.57
Триэтиламин*	9.8	3.74	Дифенилсульфоксид*	7.4	3.05***
Диметилаллиламин	5.1	2.85	Трибутилфосфиноксид	0.41	8.91
Диметилбензиламин	42	2.89	Дибутилсульфон*	1.5	5.50
N,N-Диметиланилин	210	1.56**	Дифенилсульфон	37	2.35***
Пиридин	0.26	0.88	Дифенилсульфид	42000	-0.70***
Хинолин	9.5	-0.68	Триэтилфосфат*	0.070	5.89

* Данные [2, 4].

** Инкремент функциональной группы, связанной с одним ароматическим заместителем;

*** – с двумя ароматическими заместителями.

инкрементов от параметров, характеризующих полярность, размер и строение этих групп [2]. Поэтому корректное расчленение распределяемых молекул на независимые в первом приближении фрагменты является наиболее простым и оптимальным способом прогнозирования и обобщения данных по распределению.

Остановимся на влиянии природы и строения углеводородного радикала на величины инкрементов функциональных групп. Видно, что наименьшие величины инкрементов характерны для групп, связанных с алифатическими радикалами. Разветвление алифатического радикала вдали от функциональной группы практически не влияет на инкремент группы, а вблизи – заметно уменьшает ее, что обусловлено увеличением положительного индукционного эффекта радикала [5]. Переход к аллильным, бензильным, винильным и, особенно, арильным радикалам ведет к существенному росту инкремента полярной функциональ-

ной группы. Указанное явление обусловлено усилением отрицательного индукционного эффекта радикала, уменьшением электронной плотности на донорных участках групп и ослаблением их гидратации.

Наиболее сильно эффект увеличения инкрементов выражен для электронодонорных функциональных групп, не содержащих атомов водорода или положительно заряженных атомов (см. третичную amino- и эфирную группы). Наибольшим влиянием на инкременты указанных групп обладают нафталиновые заместители, причем имеется четкая зависимость инкрементов от положений нафталинового кольца. В частности, инкременты полярных групп, находящихся в положении 1, заметно выше, чем в положении 2, что согласуется с литературными данными по реакционной способности указанных положений нафталинового кольца. По степени увеличения инкрементов полярных групп относительно инкремен-

Таблица 4. Расчетные ($P_{\text{расч}}$) и экспериментально полученные ($P_{\text{эксп}}$) константы распределения для гомологов веществ в системе октан–вода

Вещество	$P_{\text{расч}}$	$P_{\text{эксп}}$	$\Delta \lg P$
Толуол*	830	760	-0.04
2-Метилнафталин*	13000	16000	+0.09
Октанол*	42	35	-0.08
Гексанол	2.3	2.0	-0.06
Пентанол*	0.53	0.53	0.00
<i>n</i> -Крезол	0.30	0.31	0.01
Трибутилфосфат*	420	420	0.00
Триизобутилфосфат*	420	420	0.00
Метилизобутилкетон	11.6	13	+0.05
Метиламин	4.1×10^{-3}	4.0×10^{-3}	-0.01
Октиламин*	104	120	+0.06
Диметиламин	1.55×10^{-2}	0.020	+0.11
Триметиламин	0.125	0.20	+0.20
<i>o</i> -Толуидин	3.2	3.7	+0.07
<i>n</i> -Толуидин	3.2	3.2	0.00
4- <i>n</i> -Гексилтиациклогексан-1-оксид	2.3	3.0	+0.11
Иодистый метил	29	26	+0.04
Дигексилсульфоксид	42	43	+0.01
Диизоамилсульфон*	27	30	+0.04
Диамилсульфоксид*	2.3	2.2	-0.02

* Данные [2, 4].

та группы, связанной с линейным алифатическим радикалом, углеводородные заместители могут быть расположены в следующий ряд: 1-нафтил > > 2-нафтил > фенил > винил > бензил ~ аллил. Введение дополнительных электроноакцепторных заместителей в молекулу вещества приводит к дальнейшему росту инкремента полярной группы причем влияние второго заместителя оказывает, как правило, меньший эффект, чем первого. Однако в результате совместного действия обоих заместителей инкременты многих гидрофильных полярных групп сравнительно мало отличаются от нуля.

Таким образом, из изложенного следует, что инкрементам групп, связанных не с линейным радикалом, должен присваиваться соответствующий индекс, обозначающий внутримолекулярные взаимодействия. Степень этого взаимодействия может быть учтена соответствующей поправкой к инкременту "нормальной" функциональной группы, соединенной с линейным алифатическим радикалом. Эффективность применимости принципа аддитивности для прогнозирования констант распределения монофункциональных веществ-гомологов для данной системы иллюстрируется данными табл. 4. Из табл. 4 следует, что рассчитанные с использованием инкрементов и опреде-

ленные экспериментально величины констант распределения хорошо согласуются, в большинстве случаев в пределах ошибки опыта.

Распределение полифункциональных органических неэлектролитов может быть рассмотрено в следующих аспектах: экстракция веществ, содержащих несколько функциональных групп в алифатической углеводородной цепи или же несколько заместителей в бензольном кольце. В табл. 5 приведены константы распределения таких веществ, которые сопоставлены с величинами, рассчитанными с использованием инкрементов. Из табл. 5 видно, что в первом случае внутримолекулярные взаимодействия тем сильнее, чем ближе друг к другу расположены в молекуле полярные функциональные группы, и чем выше их полярность. Любопытно, что введение дополнительной метиленовой группы между функциональных групп молекул ацетилацетона и метилаля приводит не к росту константы распределения в 4.3 раза, как это следует из правила аддитивности, а к ее падению в 15–20 раз и к резкому уменьшению различия между расчетными и наблюдаемыми константами распределения. Вместе с тем положительные отклонения экспериментальных констант распределения от расчетных для веществ, функциональные группы которых разде-

Таблица 5. Расчетные ($P_{\text{расч}}$) и экспериментально полученные ($P_{\text{эксп}}$) константы распределения для полифункциональных веществ в системе октан–вода

Вещество	$P_{\text{расч}}$	$P_{\text{эксп}}$	$\Delta \lg P$
<i>m</i> -Диэтилбензол	1070	3000	+0.45
<i>n</i> -Диэтилбензол	1070	1600	+0.17
<i>o</i> -Дихлорбензол	295	2900	+1.0
<i>n</i> -Дихлорбензол	295	3300	+1.05
Хлористый метилен [2, 4]	1.70	16	+0.97
Хлороформ [2, 4]	0.81	75	+1.97
Четыреххлористый углерод	0.16	1500	+3.98
Бромистый метилен	4.5	50	+1.05
Бромформ	2.2	170	+1.89
Иодистый метилен	49	140	+0.45
Дихлорэтан	7.3	25	+0.54
Гидрохинон	2.6×10^{-5}	7.5×10^{-5}	+0.47
Триметилгидрохинон	2.0×10^{-3}	1.6×10^{-2}	+0.90
Резорцин	2.6×10^{-5}	9.1×10^{-5}	+0.55
Пирокатехин	2.6×10^{-5}	1.2×10^{-3}	+1.67
Ацетилацетон	1.6×10^{-3}	0.60	+2.58
2,5-Гександион	6.8×10^{-3}	0.040	+0.77
Диацетат 1,4-бутандиола	1.05	1.05	0.00
Метилсалицилат	4.5×10^{-3}	235	+4.72
Диэтилфталат	2.6	58	+1.34
α , α' -Дипиридил	1.7×10^{-2}	7.8	+2.67
γ , γ' -Дипиридил	1.7×10^{-2}	0.17	+1.01
<i>o</i> -Фенантролин	2.4×10^{-2}	0.050	+0.33
Бензидин	0.49	0.45	-0.04
<i>m</i> -Динитробензол	4.8	4.8	0.0
<i>o</i> -Нитрофенол	1.1×10^{-2}	19	+3.24
<i>n</i> -Нитрофенол	1.1×10^{-2}	7.2×10^{-3}	-0.19
2,4-Динитрофенол	2.8×10^{-3}	2.0	+3.05
Пикриновая кислота	2.8×10^{-4}	0.10	+2.55
Салициловая кислота	3.1×10^{-5}	0.12	+3.59
<i>o</i> -Нитробензойная кислота	1.7×10^{-2}	1.5×10^{-3}	-0.94
<i>m</i> -Нитробензойная кислота	1.7×10^{-2}	1.7×10^{-2}	0.00
<i>n</i> -Нитробензойная кислота	1.7×10^{-2}	1.1×10^{-2}	-0.18
<i>o</i> -Бромбензойная кислота	0.18	0.21	0.06
<i>n</i> -Бромбензойная кислота	0.18	0.037	-0.68
Дибензо-[18]-краун-6		15	
Метилаль	6.3×10^{-3}	0.67	+2.03
Диоксан	6.3×10^{-3}	0.13	+1.31
Диметиловый эфир этиленгликоля	0.027	0.038	+0.15
Метилвый эфир <i>o</i> -нитробензойной кислоты	17	12	-0.16
Паральдегид	5×10^{-4}	2.5	+3.70

лены двумя атомами углерода, сохраняются. Эффект взаимного влияния полярных групп становится, по-видимому, пренебрежимо малым, если функциональные группы разделены не менее, чем тремя-четырьмя метиленовыми группами (см. диацетат 1,4-бутандиола).

Влияние количества и природы заместителей в бензольном кольце на силу внутримолекулярных взаимодействий неоднозначно. В большинстве случаев имеют место значительные положительные отклонения экспериментальных величин от расчетных, особенно тогда, когда группы расположены в *орто*-положении относительно друг друга (*орто*-эффект). Указанное явление общеизвестно и однозначно объясняется эффектами сопряжения групп, находящихся в бензольном кольце. С другой стороны, имеется немало примеров аддитивного действия заместителей или даже значимо отличных от нуля отрицательных отклонений от аддитивности. Особого внимания заслуживает значительный отрицательный *орто*-эффект для *о*-нитробензойной кислоты. Природа данных явлений не вполне ясна и заслуживает отдельного изучения. Вероятно, одна из причин отрицательных отклонений от аддитивности – усиление кислотности протонов на полярных группах при введении в бензольное кольцо электроноакцепторной нитрогруппы (см. *п*-нитрофенол и *о*-нитробензойную кислоту).

Совершенно необычны эффекты взаимного влияния групп, возникающие при рассмотрении изомерных дипиридилов и *о*-фенантролина. Сравнение дипиридилов не выявляет необычных явлений: в обоих случаях характерны высокие положительные отклонения от аддитивности, особенно для α,α -дипиридила. Вместе с тем введение в молекулу α,α -дипиридила виниленового мостика приводит не к ожидаемому росту константы распределения в 1.4 раза, а к ее падению в 160 раз. Вероятно, одна из причин этого явления – фиксированное для гидратации положение атомов азота и π -электронных систем в молекуле *о*-фенантролина. То же наблюдается при сравнении не содержащих полярных групп молекул дифенила и фенантрена, также различающихся на виниленовую группу.

Из изложенного можно сформулировать следующие пределы корректного деления распределяемых молекул на независимые в первом приближении фрагменты:

метиленовые группы и функциональные заместители в случае монофункциональных алифатических неэлектролитов с линейными радикалами или их циклических производных (Для полифункциональных веществ необходимо, чтобы функциональные полярные группы были разделены не менее, чем тремя-четырьмя метиленовыми группами);

ароматические, винильные и другие углеводородные радикалы и функциональные группы (общий эффект внутримолекулярного взаимодействия “списывается” на функциональную группу, которой присваивается соответствующий индекс: ароматическая, винильная и т.д.);

фрагменты, состоящие из множества групп, сложным образом взаимодействующих между собой; в этом случае лучше всего вычленить этот фрагмент в отдельную группу (см. молекулы полиароматических углеводородов, гетероциклы и их производные и т.д.).

Указанные границы применимости правила аддитивности, очевидно, позволяют эффективно применять его для “свертывания” многочисленных данных по распределению путем представления их в виде инкрементов групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leo A., Hansch C., Elkins D. // Chem. Rev. 1971. V. 71. P. 525.
2. Leschev S.M. Ion Exchange and Solvent Extraction. N.Y.: Marcel Dekker. 2001. V. 15. P. 295.
3. Лецев С.М., Мельситова И.В., Онищук В.И. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 12. С. 2383.
4. Лецев С.М., Рахманько Е.М., Онищук В.И. // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. № 11. С. 46.
5. Лецев С.М., Онищук В.И. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 61. С. 1796.
6. Rekker R., Kort H.M. // Eur. J. Med. Chem. Chimica Therapeutica. 1979. V. 14. № 6. P. 479.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 541.8

**КОРРЕЛЯЦИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
РАСТВОРЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ СО СВОЙСТВАМИ
НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

© 2002 г. А. Н. Кинчин, А. М. Колкер, Н. И. Исламова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: kin@ihnr.polytech.ivanovo.su

Поступила в редакцию 09.01.2002 г.

Проведен анализ данных по растворимости фуллерена C₆₀ в различных классах органических растворителей. Получено корреляционное уравнение, связывающее термодинамические характеристики растворения C₆₀ с мольным объемом, показателем преломления и диэлектрической проницаемостью растворителя. Установлено хорошее качественное и количественное согласие экспериментальных и расчетных величин, что позволяет оценивать термодинамические характеристики растворения и сольватации фуллерена C₆₀.

Растворы фуллеренов в органических растворителях имеют большое практическое значение. Исследование растворимости фуллеренов необходимо при их экстракции, разделении и очистке. Вследствие малых структурных различий молекул фуллеренов C₆₀ и C₇₀ оказываются близки такие свойства как растворимость и адсорбируемость. В то же время эффективное разделение фуллеренов из фуллеренсодержащей сажки основано на различиях этих свойств при относительно высокой растворимости их в некоторых органических растворителях. Этому вопросу были посвящены многие работы [1–3]. Однако существуют серьезные теоретические проблемы при установлении корреляций между растворимостью и различными характеристиками растворов и растворителей.

Экспериментальные данные по растворимости фуллеренов получены для большого количества растворителей [4–18]. В [1] при исследовании растворимости C₆₀ было установлено, что фуллерены мало растворимы в полярных и содержащих водородные связи растворителях, в алканах нормального строения, причем растворимость повышается с ростом количества атомов углерода в цепи. Растворимость в галогеналканах выше, чем в алканах. Фуллерены хорошо растворимы в ароматических углеводородах, в том числе в галогенпроизводных. Наибольшая растворимость наблюдается в производных нафталина. Для растворителей с высокой растворяющей способностью характерно высокое значение показателя преломления, мольного объема, значение диэлектрической проницаемости ~4. Авторы [1] считают, что при растворении фуллеренов имеет место особый механизм взаимодействия, обусловленный уникальной структурой молекул фуллеренов, и основную роль играет площадь по-

верхности и мольный объем. Однако растворимость будет определяться не только указанными геометрическими факторами, но и специфическим взаимодействием между молекулами фуллерена и растворителя.

В работе [19] данные по растворимости C₆₀ в большом количестве органических растворителей были обработаны многомерной линейной регрессией и получено несколько корреляционных уравнений от таких параметров как диэлектрическая проницаемость, поляризуемость, показатель преломления, мольный объем, донорная способность молекул растворителя, параметр полярности. Однако представленная в [19] величина коэффициента детерминации 0.9915 вызывает сомнения. Расчет, проведенный по этому корреляционному уравнению, дает коэффициент корреляции 0.96.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Между незаряженными частицами в растворе имеют место главным образом универсальные взаимодействия. При наличии одновременно дисперсионного, индукционного и ориентационного взаимодействий доля дисперсионного взаимодействия обычно максимальна. Энергия дисперсионного взаимодействия определяется через динамические поляризуемости (α_1 , α_2) взаимодействующих молекул:

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{3\hbar}{r^6\pi_0} \int_0^\infty \alpha_1(i\omega)\alpha_2(i\omega)d\omega,$$

где \hbar – постоянная Планка, r – равновесное межмолекулярное расстояние, ω – частота.

Приближенно дисперсионное взаимодействие растворенной частицы с молекулами растворите-

ля можно считать пропорциональным величине $\alpha_1/V_1^\circ\sigma_{12}^3$, где α_1 – коэффициент поляризуемости, который обусловлен смещением электронных облаков вокруг атома и смещением атомных ядер от положения равновесия. Для очень большой частоты взаимодействия только смещение электронных оболочек дает вклад в поляризацию, и таким образом коэффициент поляризуемости может быть оценен из уравнения Лоренца–Лоренца

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_1^\circ = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_1,$$

$\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$, σ_1 и σ_2 – диаметры молекул растворителя и фуллерена, V_1° – мольный объем чистого растворителя, n – показатель преломления.

Диаметр твердой сферы молекулы растворителя находится по выражению [20]

$$\sigma_1 = (0.09275 \pm 0.00126)(6V_1^\circ/\pi N_A)^{1/3} - (0.08465 \pm 0.00084).$$

Поскольку мы рассматриваем изменение энергии при переходе частиц из кристалла в раствор, то изменение энергии дисперсионного взаимодействия можно аппроксимировать суммой двух членов: одного, зависящего лишь от свойств растворенного вещества, и другого, содержащего показатель преломления $((n^2 - 1)/(n^2 + 2)\sigma_{12}^3)$. Сходный подход был осуществлен в [21] при описании энергии сольватации углеводов в неводных растворителях.

Изменения энергии Гиббса от индукционного и ориентационного взаимодействия даются следующими выражениями [22]:

$$\bar{G}_{\text{инд}}^\circ = -\frac{12}{9} \pi \frac{N_A^2 \mu_1^2 \alpha_1 + \mu_2^2 \alpha_2}{V_1^\circ \sigma_{12}^3},$$

$$\bar{G}_{\text{оп}}^\circ = -\frac{8}{9} \pi \frac{N_A \mu_1 \mu_2}{V_1^\circ R T \sigma_{12}^3},$$

где μ_1 и μ_2 – дипольный момент молекул растворителя и растворенного вещества соответственно. В растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью дипольный момент молекулы растворителя можно охарактеризовать так называемым постоянным дипольным моментом, который может быть рассчитан из уравнения Ланжевена–Дебая

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V_1^\circ = \frac{4}{3} \pi N_A \left(\alpha_1 + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

и приводится в [23] в виде

$$\mu^2 = \frac{27}{4\pi} k T V_1^\circ \frac{(\epsilon - n^2)}{(\epsilon + 2)(n^2 + 2)},$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя.

Дипольный момент фуллерена C_{60} ввиду его высокой симметрии равен нулю. Вклад от ориентационного взаимодействия исключается. Таким образом, исходя из приведенных выше соотношений, изменение энергии Гиббса при растворении должно определяться вкладами, содержащими $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)\sigma_{12}^3$ и $\mu_1^2/V_1^\circ\sigma_{12}^3$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе рассмотрено множество корреляций между растворимостью фуллерена C_{60} и свойствами растворителей, такими как показатель преломления, диэлектрическая проницаемость, мольный объем, поверхностное натяжение, параметры Гильдебранта, Тафта. Предложено корреляционное уравнение, которое хорошо описывает растворение C_{60} в растворителях различной природы, как с высокой, так и с низкой растворяющей способностью по отношению к C_{60} :

$$\begin{aligned} -RT \ln x = & A_0 + A_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\sigma_{12}^3} + \\ & + A_2 RT \frac{\mu_1^2}{V_1^\circ \sigma_{12}^3} + A_3 \frac{RT}{V_1^\circ \epsilon}, \end{aligned} \quad (1)$$

где x – мольная доля фуллерена.

Корреляция вычисленных по данному уравнению 107 значений растворимости фуллерена C_{60} в различных растворителях при 298.15 К дала следующие значения коэффициентов:

$$A_0 = 25.38 \pm 1.26, \quad A_1 = -25.33 \pm 1.19,$$

$$A_2 = 14.18 \pm 0.45, \quad A_3 = 2459 \pm 114.$$

Коэффициент корреляции 0.965, среднеквадратическое отклонение 1.94 кДж/моль. Соотношение между экспериментально определенной энергией Гиббса растворения фуллерена C_{60} и рассчитанной по уравнению (1) приведено на рис. 1. Из корреляции исключались растворители, для которых отклонения рассчитанной энергии Гиббса растворения от экспериментально измеренной превышает 2.06 дисперсии адекватности описания. В корреляцию не вошли вода (–25.14), этилбензол (+5.35), 1,2,4-триметилбензол (+5.39), 2-метилтиофен (+4.75), дихлорметан (+4.73), 1,1,2,2-тетрахлорэтан (5.22), дибромметан (–5.89), 1,2-дибромэтан (–5.43), диiodметан (–24.61), 1-iodпропан (–4.81), 2-iodпропан (–4.79), 1,3-пропандиол (–7.61), *o*-крезол (–11.20), 1,4-бутандиол (–6.89), 1,5-пентандиол (–5.98), 1-аминобутан (+9.78), анилин (–6.30), *N*-метиланилин (–5.02), *N*-метилпирролидон (+6.38), тетрагидрофуран (–5.03), циклогексен (+5.17).

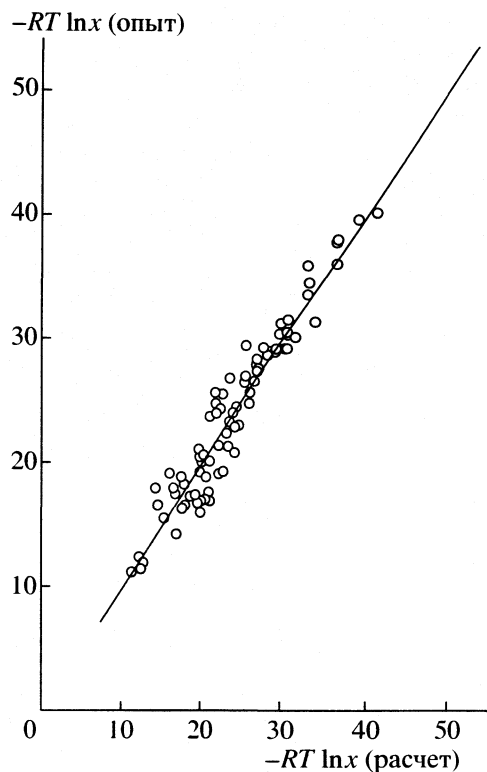


Рис. 1. Соотношение между экспериментально определенной энергией Гиббса растворения фуллера C_{60} [4–18] и рассчитанной по уравнению (1), кДж/моль.

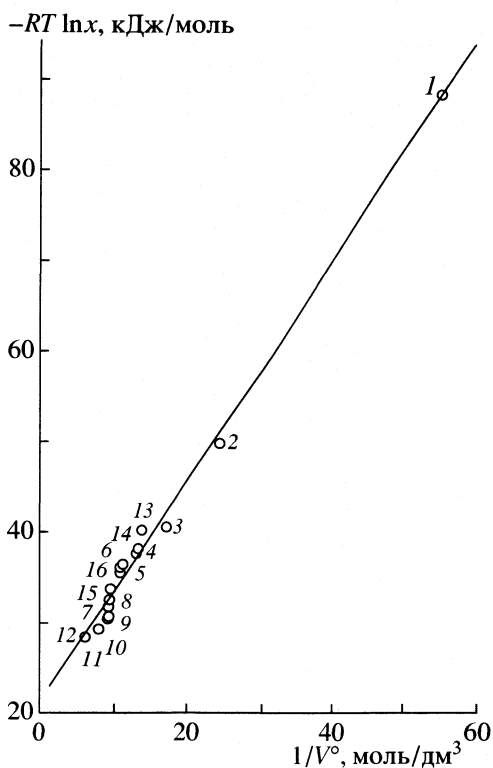


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса растворения фуллера C_{60} в растворителях, содержащих гидроксильные группы, от обратного мольного объема растворителя; 1 – вода, 2 – метанол, 3 – этанол, 4 – пропанол-1, 5 – пропанол-2, 6 – бутанол-1, 7 – бутанол-2, 8 – пентанол-1, 9 – пентанол-2, 10 – пентанол-3, 11 – гексанол-1, 12 – октанол-1, 13 – 1,3-пропандиол, 14 – 1,4-бутандиол, 15 – 1,5-пентандиол, 16 – *o*-крезол.

Растворители, содержащие гидроксильную группу, обнаруживают удивительно высокую корреляцию с мольным объемом:

$$-RT \ln x = A_0 + A_1 \times 1000/V_1^\circ. \quad (2)$$

Коэффициент корреляции 0.993, среднеквадратическое отклонение 1.702 кДж/моль для 16 экспериментальных значений растворимости. Полу-

Таблица 1. Сравнение рассчитанных по уравнению (1) и экспериментально полученных в [4] величин энтальпии (H) и энергии Гиббса (G) растворения фуллера C_{60} (кДж/моль)

№	Растворитель	I	II	III	Расчет	Опыт
1	Толуол	-36.5	1.4	0.4	-9.4	-8.6
		-28.3	1.1	24.0	22.2	19.3
2	<i>цис</i> -Декалин	-28.2	0.0	2.1	-0.8	<-5
		-22.8	0.1	17.9	20.6	19.0
3	Сероуглерод	-62.1	-3.0	7.5	-32.2	-20
		-47.8	0.0	38.3	15.9	18.4
4	<i>o</i> -ксилол	-33.2	1.7	0.4	-5.8	-10.8
		-26.6	2.0	19.6	20.4	16.6
5	<i>o</i> - $C_6H_4Cl_2$	-36.8	-2.5	1.3	-12.6	-13.7
		-30.1	18.9	5.4	19.5	15.7
6	<i>m</i> - $C_6H_4Cl_2$	-36.2	-1.4	1.9	-10.3	-12.5
		-29.7	11.3	10.6	17.5	13.5
7	Бромбензол	-37.3	7.3	-5.3	-10.0	-11.5
		-30.7	12.0	10.7	17.4	18.9

Обозначения: I, II и III – вклады от второго, третьего и четвертого слагаемых уравнения (1); в первых строках – значения H , во вторых – G .

Таблица 2. Физико-химические параметры растворителей (1–7 (см. табл. 1)) использованные для расчета энтальпии растворения фуллерена C₆₀

Растворитель	ϵ	$-d\epsilon/dT$	n^2	$-dn/dT$	$V_1^\circ, \text{см}^3$	$(d\ln V_1^\circ/dT) \times 10^3, \text{K}^{-1}$	$\sigma_{12}^{-3}, \text{нм}^{-3}$
1	2.38	0.00247	2.232	0.00057	106.9	1.096	3.83
2	2.20	0.00134	2.187	0.00045	154.8	1.009	3.17
3	2.64	0.00137	2.638	0.00078	60.3	1.180	5.34
4	2.57	0.00267	2.259	0.00051	121.2	1.000	3.55
5	9.93	0.00201	2.400	0.00050	113.1	1.002	3.74
6	5.04	0.00200	2.382	0.00050	114.6	1.002	3.71
7	5.40	0.0144	2.424	0.00049	105.5	1.001	3.76

ченные значения коэффициентов равны: $A_0 = 21.24 \pm 0.69$, $A_1 = 1.211 \pm 0.038$. Зависимость энергии Гиббса растворения от обратного мольного объема приведена на рис. 2. Корреляция по уравнению (2) воды и гомологического ряда одноатомных спиртов нормального строения приводит к заметно лучшему количественному описанию растворимости C₆₀. Коэффициент корреляции 0.9996, среднеквадратическое отклонение 0.594 кДж/моль; полученные значения коэффициентов: $A_0 = 19.75 \pm 0.30$, $A_1 = 1.238 \pm 0.014$.

Дифференцирование выражения (1) по температуре дает возможность получить значения изменения энтальпии при растворении. В табл. 1 приведены результаты такого расчета в сравнении с экспериментальными данными. Необходимые для расчета величины приведены в табл. 2. Как видно из табл. 1, основной вклад в величину энтальпии растворения фуллерена C₆₀ вносят первые два члена уравнения (1), которые определяются дисперсионным взаимодействием между частицами в растворе. В работе [24] отмечалось отсутствие влияния дипольного момента на энтальпию сольватации неэлектролитов. Таким образом, полученные нами данные находятся в согласии с имеющимися в литературе и позволяют сделать вывод, что энтальпии растворения фуллерена C₆₀ определяются главным образом дисперсионными силами, которые связаны с поляризуемостью и молекулярной рефракцией вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ruoff R.S., Doris S. Tse, Ripudaman Malhotra et al. // Phys. Chem. 1993. V. 97. № 13. P. 3379.
- Marcus Y. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 42. P. 8617.
- Eletskii A.V. // High Temperature. 1996. V. 34. № 2. P. 308.
- Smith A.L., Walter E., Korobov M.V., Gurvich O.L. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 16. P. 6775.
- Sivaraman N., Dhamodaran R., Kaliappan I. et al. // J. Org. Chem. 1992. V. 57. № 22. P. 6077.
- Scrivents W.A., Tour J.M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993. V. 15. P. 1207.
- Budtov V.P., Hakin S.Ya et al. // Abstr. of the 3rd International Workshop in Russia. Fullerenes and Atomic Clusters – IWFAС. June 30-July 4. 1997. St. Petersburg, Russia., 1997. P. 167.
- Jin Y., Cheng Y., Varma-Nair M. et al. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 12. P. 5151.
- Sivaraman N., Dhamodaran R., Kaliappan I. et al. // 185th Meet. of the Electrochem. Soc. Amer. May 1994. San Francisco. Rep. 1211.
- Zhou Gu.Z., Wu Y. // Carbon. 1994. V. 32. P. 935.
- Letcher T.M., Domanska U., Goldon A., Mwenesongole E.M. // S. Afr. J. Chem. 1997. V. 50. № 1. P. 51.
- Smith A.L., Wilson L.Y., Famini G.R. // Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials; Electro-chemical Society. Los Angeles. CA, 1996. P. 53–62.
- Heymann D. // Carbon. 1996. V. 34. № 1. P. 627.
- Kimata K., Hirose T., Moriuchi K. et al. // Anal. Chem. 1995. V. 67. P. 2556.
- Beck M.T., Mandi G. // Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials; Electrochemical Society. Los Angeles. CA, 1996. P. 32.
- Mandi G., Beck M. // Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials; Electrochemical Society. Montreal. Canada, 1997. P. 382.
- Sivaraman N., Dhamodaran R., Kaliappan I. et al. // Fullerene Science and Technology. 1994. V. 2. № 3. P. 233.
- Ruelle P., Farinacuet A., Kesselring U.W. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 8. P. 1777.
- Marcus Y., Smith A., Korobov M.V. et al. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 13. P. 2499.
- Kim J.A. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1978. B. 113. S. 129.
- Соломонов Б.Н., Горбачук В.В., Коновалов А.И. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 12. С. 2688.
- Pierotty P.A. // Chem. Rev. 1976. V. 76. № 6. P. 717.
- Bucher M., Porter T.L. // J. Phys. Chem. 1986. V. 80. № 15. P. 3406.
- Соломонов Б.Н., Коновалов А.И. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 11. С. 2529.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 532.739

РАСТВОРИМОСТЬ ПРОПИЛБЕНЗОЛА И ГЕКСАНА
В ВОДЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2002 г. Ю. А. Миргород

Курский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 21.01.2002 г.

Экспериментально определена температурная зависимость растворимости пропилбензола от 15 до 95°C и гексана от 10 до 55°C. Проведено сравнение экспериментальных данных с термодинамической моделью. Для прогнозирования растворимости углеводородов в воде при температурах >100°C предложен метод, основанный на корреляции растворимости углеводородов и ККМ тетрадецилтриметиламмоний бромида при разных температурах.

Определение растворимости углеводородов необходимо для развития теории гидрофобного эффекта [1, 2], для расчетов в технологиях вторичной и третичной добычи нефти, очистки воды от нефтепродуктов [3]. Температурная зависимость растворимости пропилбензола определялась в [4–6], но только до 45°C. Последняя работа нам не доступна. В исследованиях [7, 8] приводятся величины растворимостей пропилбензола, гексана и даны методы расчета растворимости при 25°C с использованием корреляции растворимости и коэффициентов распределения. Второй путь предсказания растворимости основан на групповых структурных вкладах углеводородов.

В данной работе определена растворимость пропилбензола от 15 до 95°C и гексана от 10 до 55°C. При обсуждении экспериментальных данных предлагается прогнозировать растворимость углеводородов при температурах >100°C с использованием термодинамической модели и сравнительного расчета, имея ввиду одинаковое поведение растворимости углеводородов и критической концентрации мицеллообразования (ККМ) мицеллярных электролитов в зависимости от температуры [9, 10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованы пропилбензол и гексан от фирмы Флука чистотой 99.9% без дальнейшей очистки. Для приготовления растворов применялась трижды дистиллированная вода. Концентрация насыщения воды углеводородами определялась при перемешивании магнитной мешалкой в течение 48 ч в закрытой стеклянной термостатированной ячейке объемом 100 мл. После насыщения раствор отстаивался в течение 8 ч, чтобы избежать пересыщения. Далее раствор пропилбензола (50 мл) сливали через нижний патрубок ячейки в

мерную колбу на 500 мл с водой той же температуры, что и в ячейке, доливали водой до метки, охлаждали до температуры ~20°C. Содержание пропилбензола в воде определяли на спектрофотометре Перкин–Элмер-450 в ультрафиолетовом диапазоне. Найдено, что молярный коэффициент экстинкции незначительно уменьшается при увеличении температуры и этой ошибкой можно пренебречь. Проверено и подтверждено действие закона Ламберта–Бера вплоть до концентрации насыщения. Воспроизводимость результатов измерения растворимости пропилбензола была от ±1.2% при 10°C до ±3.1% при 95°C.

Раствор гексана (25 мл) после насыщения в течение 48 ч сливали через нижний патрубок ячейки в делительную воронку с четыреххлористым углеродом. Экстрагировали гексан. Содержание гексана в четыреххлористом углероде определяли на ИК-спектрофотометре в области $\approx 2900 \text{ см}^{-1}$ [11]. Чувствительность метода – 6×10^{-7} М. Ошибка в определении растворимости гексана от ±1.5 при 15°C до ±2.6% при 55°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты растворимости пропилбензола и гексана представлены на рисунке. Растворимости мало отличаются от литературных данных [5, 7]. Для пропилбензола при 35 и 45°C наши данные меньше, при 25°C совпадают, а при 10°C больше, чем полученные в [5, 7]. Растворимость гексана совпадает с литературными данными [7] при 25°C.

Растворимости углеводородов можно рассчитать, если известны теплоемкость растворения ΔC_p , температура минимума растворимости T_m и растворимость при температуре минимума. Принимаем, что ΔC_p постоянна во всем температурном диапазоне от 283 до 448 К. Необходимое

уравнение для расчета температурной зависимости можно получить из выражений:

$$\partial(\Delta G/T)/\partial(1/T) = \Delta H, \quad (1)$$

$$\Delta H = \Delta C_p(T - T_m), \quad (2)$$

$$\Delta G = -RT \ln s, \quad (3)$$

где ΔG и ΔH – изменение энергии Гиббса и энтальпии при растворении, s – растворимость в водной фазе, мол. доли. Полагают, что углеводороды – чистые, а коэффициенты активностей углеводородов равны единице. Преобразуем уравнение (1):

$$\Delta G + \frac{1}{T} \frac{\partial(\Delta G)}{\partial(1/T)} = \Delta H,$$

так как $\partial(\Delta G)/\partial(1/T) = -T^2 \partial(\Delta G)/\partial T$, то

$$\Delta G - T \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = \Delta H. \quad (4)$$

Подставляем в (4) вместо ΔH выражение из (2), а вместо ΔG – выражение из (3)

$$-RT \ln s + T \left[R \ln s + RT \frac{\partial \ln s}{\partial T} \right] = \Delta C_p (T - T_m).$$

или

$$\frac{\partial \ln s}{\partial T} = \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{T_m}{T^2} \right).$$

Интегрируем обе части данного равенства по T :

$$\ln s = \frac{\Delta C_p}{R} \left(\ln T + \frac{T_m}{T} \right) + \text{const}.$$

Здесь const не зависит от T . При $T = T_m$ величина $s = s(T_m)$, из этого следует, что

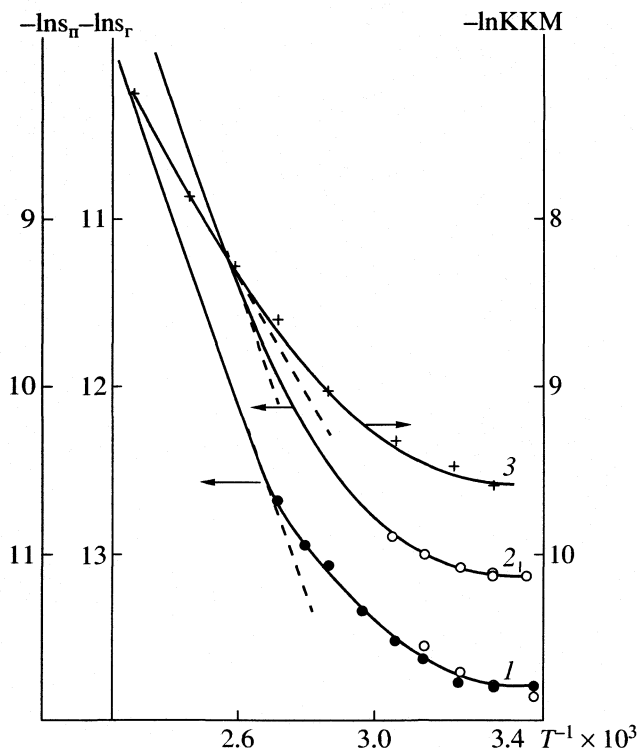
$$\text{const} = \ln[s(T_m)] - \frac{\Delta C_p}{R} [\ln T_m + 1].$$

Окончательно имеем уравнение:

$$\ln[s(T)/s(T_m)] = (\Delta C_p/R) [\ln(T/T_m) + T_m/T - 1]. \quad (5)$$

Растворимости пропилбензола и гексана, подсчитанные по (5), представлены на рисунке кривыми 1 и 2. Величины растворимостей, полученные по термодинамической модели, хорошо совпадают с экспериментальными. Необходимые величины $\Delta C_p = 391 \pm 25$ Дж/(К моль) для пропилбензола, 440 ± 45 Дж/(К моль) для гексана и натуральные логарифмы растворимости при температуре минимума пропилбензола $\ln s(T_m) = -11.27$ (292 К) и гексана -13.11 (298 К) взяты из [12]. Эти данные получены из прямых прецизионных калориметрических измерений ΔH растворения углеводородов при температурах от 288 до 308 К.

Температурная зависимость $\ln s = f(1/T)$ растворимости углеводородов и ККМ коллоидных электролитов проанализирована в [9, 10]. Автор



Температурная зависимость растворимости (мол. доли) пропилбензола (1), гексана (2) и критической концентрации мицеллообразования (3) тетрадецилтриметиламмоний бромида в воде. Кривые (1) и (2) рассчитаны по уравнению (5). Показаны литературные растворимости пропилбензола [5] и гексана [7].

[9] пришел к заключению, что энтальпия растворения углеводородов в воде является большой положительной величиной при температуре выше 160°C , где можно пренебречь образованием “микроясбергов” вокруг молекул углеводородов. Энтальпия растворения углеводородов в воде постепенно уменьшается с уменьшением температуры благодаря отрицательной энтальпии образования “микроясбергов” из окружающих молекул воды.

Малая или отрицательная энтальпия растворения углеводородов при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ – результат большой энтальпии смешения (уменьшения в связывании водородными связями ближайших молекул воды) и большой отрицательной энтальпии образования “микроясбергов”. Отрицательная энтропия растворения так же следствие образования микроясбергов. Образование последних подобно фазовому переходу вода–лед. Такой процесс сопровождается как изменением энтальпии, так и энтропии. Это не энтропийный процесс, как считают в [13].

Растворимость углеводородов увеличивается благодаря образованию “микроясбергов”. Действительно, кривая растворимости сдвигается в область больших концентраций, чем гипотетичес-

Таблица 1. Температуры минимума растворимости углеводородов [12] и ККМ коллоидных электролитов [15]

Углеводород	T_m , К	Коллоидный электролит	T_m , К
Бензол	289	Октилсульфат натрия	298
Толуол	292	3-Децилсульфат натрия	298
Этилбензол	292	Додецилсульфат натрия	298
Пропилбензол	292	Тетрадецилсульфат натрия	298
Циклогексан	298	2-Тетрадецилсульфат натрия	298
Пентан	303	4-Тетрадецилсульфат натрия	303
Гексан	298	Додециламмоний хлорид	293

Таблица 2. Исходные, вычисленные (значения в скобках) по (5) величины $\ln s$ и отклонения (x) от вычисленных $\ln s$ пропилбензола

$-\ln KKM$	$-\ln s$		x	T , К
9.540	11.720	(11.874)	-0.154	308
9.420	11.620	(11.693)	-0.073	318
9.320	11.430	(11.542)	-0.112	328
9.060	11.310	(11.150)	0.160	338
8.920	11.110	(10.938)	0.172	348
8.880	10.880	(10.878)	0.002	358
8.540	10.620	(10.365)	0.255	368
8.320	10.050	(10.033)	0.017	388
8.060	9.430	(9.641)	-0.211	408
7.500	8.740	(8.796)	-0.056	428

кая кривая растворимости без образования “микрорайсбергов”. В отличие от [9], где функция $\ln s = f(1/T)$ была приближительной, наши точные данные указывают на начало образования “микрорайсбергов” при 100°C вместо предполагаемых 160°C.

На рисунке вместе с температурной зависимостью растворимости углеводородов представлены экспериментальные данные [14] температурной зависимости ККМ тетрадецилтриметиламмоний бромида (ТТАБ), когда он образует сферические мицеллы. Показано и принимается многими исследователями, что такой процесс подобен процессу растворения. Наши данные подтверждают такой подход к процессу мицеллообразования. Это открывает возможность коррелировать растворимость углеводородов с ККМ коллоидного электролита при низкой температуре и по температурной зависимости ККМ ТТАБ предсказывать растворимость углеводородов при высокой температуре. Прежде необходимо определить с какой температуры начинать корреляцию.

Судя по данным [12], температура минимума растворимости углеводородов находится примерно в одинаковых пределах от 289 до 303 К (табл. 1) с таковой коллоидных электролитов 293–303 К

Таблица 3. Исходные, вычисленные (значения в скобках) по (6) и отклонения (x) от вычисленных $\ln s$ гексана

$-\ln KKM$	$-\ln s$		x	T , К
9.540	13.080	(13.286)	-0.206	308
9.420	13.000	(13.099)	-0.099	318
9.320	12.870	(12.943)	-0.073	328
9.060	12.710	(12.539)	0.171	338
8.920	12.510	(12.321)	0.189	348
8.880	12.270	(12.259)	0.011	358
8.540	12.010	(11.730)	0.280	368
8.320	11.420	(11.388)	0.032	388
8.060	10.760	(10.983)	-0.223	408
7.500	10.030	(10.112)	-0.082	428

[15]. Поэтому корреляцию натуральных логарифмов растворимостей пропилбензола и гексана с натуральными логарифмами ККМ ТТАБ начинали с 308 К до 488К (табл. 2, 3). Для корреляции взяты растворимости пропилбензола и гексана, полученные по (5) и ККМ ТТАБ при таких же температурах, интерполированные из экспериментальных данных для ТТАБ. Растворимость пропилбензола можно определить по уравнению

$$\ln s = 2.159 + 1.509 \ln KKM, \quad (6)$$

$$n = 10, \quad r = 0.988, \quad F = 330.86,$$

а растворимость гексана по уравнению

$$\ln s = 1.555 + 1.556 \ln KKM, \quad (7)$$

$$n = 10, \quad r = 0.986, \quad F = 285.06.$$

Таким образом, исследуя растворимости углеводородов при низких температурах 35–90°C и коррелируя их с ККМ ТТАБ как стандартом, можно предсказывать растворимости углеводородов при температурах от 100 до 155°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1983.

2. *Mirgorod Yu.A.* // Russ. J. Phys. Chem. 2001. V. 75. P. 352.
3. *Миргород Ю.А.* Водно-углеводородные системы в науке и технике. Курск: КГТИ, 2001.
4. *Clausen W.F., Polglase M.F.* // J. Am Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 4817.
5. *Sanemasa I., Araki M., Degushi T., Nagai H.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1982. V. 55. P. 4817.
6. *Ben-Naim A., Wilf J.* // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 583.
7. *Hine J., Mukerjee P.K.* // J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 292.
8. *Takahiro S., Kazuhisa O., Kozo K.* // J. Chem. Eng. Jap. 1992. V. 25. P. 729.
9. *Shinoda K.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 1300.
10. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в водных растворах поверхностно-активных веществ. С.-Петербург: Химия. 1992.
11. *Бродский Е.С., Савчук С.А.* // Журн. анал. химии. 1998. Т. 53. С. 1238.
12. *Gill S., Nicols N.F., Wadso I.* // J. Chem. Thermod. 1976. V. 8. P. 445.
13. *Summ B.D., Ivanova N.I.* // Russ. Chem. Rev. 2000. V. 69. P. 995.
14. *Evans D.F., Wightman F.J.* // J. Coll. Int. Sci. 1982. V. 86. P. 515.
15. *Mukerjee P., Mysels K.J.* // Critical Micell Concentration of Aqueous Surfactant Systems. NSDS–Nat. Bur. Stand. 1971.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 539.143.43;543.422.25

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНОВ НА ЯМР-РЕЛАКСАЦИЮ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ Cu(II) И Mn(II)

© 2002 г. В. Е. Зорин, А. Г. Лундин

Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

Поступила в редакцию 24.01.2002 г.

Методом ядерной магнитной релаксации исследованы водные растворы парамагнитных солей меди(II) и марганца(II) в присутствии сульфат-ионов с использованием метода постоянной ионной силы. Показано, что наблюдающееся увеличение скорости релаксации с ростом концентрации сульфат-ионов может быть объяснено внешнесферной ассоциацией сульфат-иона с гидратным комплексом парамагнитного иона.

Метод ядерной магнитной релаксации успешно применяется для получения структурных и динамических данных о жидком состоянии вещества [1]. При исследовании ассоциации частиц в растворе наблюдается ядерный магнитный резонанс на ядрах атомов, входящих в состав растворителя, либо на ядрах атомов, непосредственно входящих в состав образующихся в растворе ассоциатов. В случае ЯМР на протонах воды в водных растворах экспериментально наблюдаемая скорость спинрешеточной релаксации ($1/T_1$) в первом приближении может быть выражена соотношением:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{p_a}{T_{1a}} + \frac{p_b}{T_{1b}} + \frac{p_{\text{раств}}}{T_{1\text{раств}}}, \quad (1)$$

где p_a , p_b и $p_{\text{раств}}$ – мольные доли воды в сольватной оболочке ассоциирующих частиц (А и В) и в свободном растворителе, T_{1a} , T_{1b} и $T_{1\text{раств}}$ – времена релаксации протонов в этих состояниях.

Выражение (1) упрощается, если одна из частиц является парамагнитной. Магнитный момент парамагнитной частицы не менее чем в 700 раз больше любого ядерного магнитного момента. Это приводит к тому, что скорость релаксации ядер воды вблизи нее намного больше, чем скорость релаксации в прочих состояниях. Для этого случая выражение (1) можно записать в виде

$$\frac{1}{T_1} = \frac{p_p}{T_{1p}} + \frac{p_d}{T_{1d}} = p_p r_p + p_d r_d, \quad (2)$$

где p_p , T_{1p} и r_p – доля молекул воды, время релаксации и скорость релаксации протонов в сольватной оболочке парамагнитного иона; p_d , T_{1d} и r_d – те же параметры для всех остальных протонов, непосредственно не связанных с парамагнитным ионом.

Так как концентрация парамагнитных частиц в растворе в наших образцах мала, то диамагнитный вклад $p_d r_d$ в скорость релаксации может быть

оценен как экспериментальная скорость релаксации в растворе без парамагнитных ионов. Во всех исследованных системах диамагнитный вклад $p_d r_d$ оказался не превышающим 5% и вычитался нами из экспериментально наблюдаемой скорости релаксации $1/T_1$.

Обычно для ионов Cu^{2+} и Mn^{2+} принимается число координированных молекул воды в первой сфере $n = 6$ [1]. Если часть молекул воды в первой сфере парамагнитного иона замещается апротонными диамагнитными лигандами, то это вызывает уменьшение наблюдаемой скорости релаксации согласно (2). Таким образом, открывается путь к исследованию ассоциации парамагнитных частиц в растворах [2, 3]. Уменьшение парамагнитного вклада $p_p r_p$ и скорости релаксации при замещении молекул воды на апротонные лиганды действительно наблюдается в большинстве случаев [2, 4].

Однако при исследовании ассоциации парамагнитных катионов Cu^{2+} и Mn^{2+} с сульфат-ионом в водных растворах вместо ожидаемого уменьшения скорости релаксации наблюдается ее существенное увеличение [2, 4]. Попытка объяснить данное явление дана в [4]. По мнению авторов, в этом случае наблюдается внешнесферная ассоциация сульфат-иона с парамагнитным катионом. При этом растет размер ассоциированной частицы, что приводит к снижению скорости ее вращательного движения в растворе. Согласно теории Соломона–Бломбергера [5, 6], время корреляции для вращательного движения парамагнитного комплекса ионов Cu^{2+} и Mn^{2+} в растворе τ_r связано со скоростью релаксации протонов воды соотношением [1]:

$$r_p = \frac{2}{15} \hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 S(S+1) \frac{1}{R^6} \left(\frac{3\tau_r}{1 + \omega_I^2 \tau_r^2} + \frac{7\tau_r}{1 + \omega_S^2 \tau_r^2} \right), \quad (3)$$

где γ_I и γ_S – гироманнитные отношения для релаксирующих протонов и парамагнитных ионов соответственно, ω_I и ω_S – резонансные частоты для релаксирующих протонов и парамагнитных ионов, S – спин парамагнитного иона, R – расстояние от релаксирующего протона до парамагнитного иона, τ_r – время корреляции для вращательной подвижности сольватного комплекса парамагнитной частицы. При температурах, близких к комнатным, уменьшение скорости вращения комплекса увеличивает время корреляции τ_r , что, согласно уравнению (3), ведет к увеличению скорости релаксации.

Мы попытались проверить предположение о внешнесферной ассоциации сульфат-ионов с гидратными комплексами меди(II) и марганца(II), используя метод постоянной ионной силы [7].

Если принять, что при внешнесферной ассоциации состав внутренней гидратной оболочки остается постоянным и включает в себя n молекул воды, то для выделения скорости релаксации протонов в первой гидратной оболочке парамагнитного иона r_p можно воспользоваться формулой:

$$r_p = \left(\frac{1}{T_1} - p_d r_d \right) / p_p = 55.5 \left(\frac{1}{T_1} - p_d r_d \right) / (n c_M), \quad (4)$$

где 55.5 – число молей в 1 кг воды, c_M – общая концентрация парамагнитных ионов.

Скорость релаксации вблизи парамагнитного иона в случае внешнесферной координации можно представить в виде:

$$r_p = \sum_{i=0}^N \alpha_i r_i, \quad (5)$$

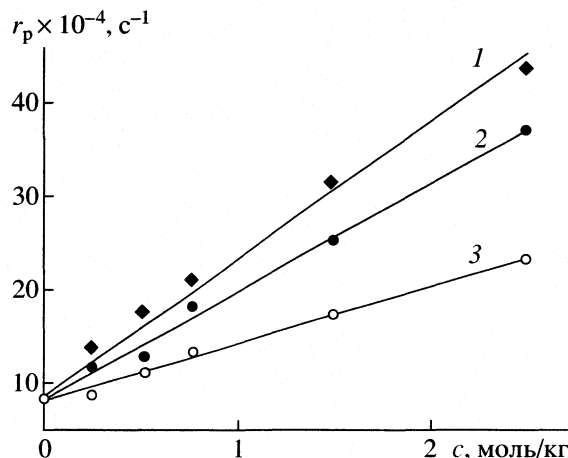
где α_i – мольные доли образующихся в растворе внешнесферных комплексов ML_i , M – гидратированный парамагнитный ион, L – сульфат-ион, $\alpha_i = [ML_i] / c_M$; $[ML_i]$ – равновесная концентрация комплекса ML_i , c_M – общая концентрация парамагнитного иона, r_i – скорость релаксации протонов в составе комплекса парамагнитного иона ML_i , i – число присоединенных сульфат-ионов, N – их предельное число.

Концентрационная константа устойчивости комплекса β_i выражается как [8]:

$$\beta_i = [ML_i] / [M][L]^i. \quad (6)$$

Учтем, что

$$c_M = \sum_{i=0}^N [ML_i],$$



Зависимости скорости релаксации протонов воды в гидратной оболочке иона Mn^{2+} в водном растворе от концентрации $MgSO_4$ при различных ионных силах I : 1 – 3, 2 – 3.5, 3 – 4.

тогда, согласно [7], имеем

$$r_p = \sum_{i=0}^N \alpha_i r_i = \frac{r_0 + r_1 \beta_1 [L] + r_2 \beta_2 [L]^2 + \dots}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots}, \quad (7)$$

где r_0 – скорость релаксации протонов в отсутствие внешнесферной ассоциации.

Учитывая, что в используемых нами системах концентрация сульфат-иона много больше концентрации парамагнитной частицы ($c_L \gg c_M$), можно принять $[L] \approx c_L$. Во всех исследованных нами случаях для растворов с ионами Cu^{2+} и Mn^{2+} и сульфат-ионами для разных ионных сил экспериментальные зависимости скорости релаксации r_p хорошо описываются линейными функциями (рисунки), коэффициент корреляции 0.92–0.99. Подобные приведенным на рисунке линейные зависимости наблюдаются в случае малых констант устойчивости образующихся ассоциатов [7]. При этом уравнение (7) можно преобразовать в линейное уравнение:

$$r_p = r_0 + (r_1 - r_0) \beta_1 [L] = r_0 + \Delta r \beta_1 c_L. \quad (8)$$

Рассчитывая параметры линейной зависимости методом наименьших квадратов, можно найти величины r_0 и $\Delta r \beta_1$. К сожалению, вследствие недостаточной растворимости сульфатов в доступном концентрационном диапазоне определить независимую константу устойчивости β_1 и скорость релаксации протонов r_1 гидратной оболочки парамагнитного иона в комплексе ML оказывается невозможным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы солей готовили из реактивов марок “х.ч.” и “ч.д.а.”. Реактивы марки “ч.д.а.” перед ис-

Значения $\lg(\Delta r\beta_1)$ при различных ионных силах I для систем $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{SO}_4$ (I), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-MgSO}_4$ (II), $\text{MnCl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4$ (III) и $\text{MnCl}_2\text{-MgSO}_4$ (IV)

I	$\lg(\Delta r\beta_1)$	$\lg(\Delta r\beta_1)$
	I	III
1	3.74 ± 0.14	5.92 ± 0.05
2	3.21 ± 0.18	5.74 ± 0.06
3	3.08 ± 0.13	5.54 ± 0.10
$I \rightarrow 0$	4.02 ± 0.11	6.10 ± 0.05
	II	IV
3	3.26 ± 0.04	5.14 ± 0.08
3.5	3.14 ± 0.08	5.06 ± 0.07
4	3.06 ± 0.09	4.78 ± 0.05
$I \rightarrow 0$	3.86 ± 0.07	6.20 ± 0.12

пользованием очищали перекристаллизацией. В качестве солей, содержащих парамагнитные ионы, использовали MnCl_2 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Концентрацию парамагнитных солей устанавливали комплексометрическим титрованием раствором этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) с использованием мурексида в качестве индикатора в соответствующей среде. Растворы MgSO_4 и Na_2SO_4 готовили из точных навесок реактивов, прокаленных в течение 3 ч при 150°C для удаления кристаллизационной воды.

Концентрацию диамагнитных солей изменяли и проводили серию измерений для каждой парамагнитной соли (хлорида марганца и нитрата меди) при трех разных постоянных ионных силах $I = \frac{1}{2} \sum c_k z_k^2$, c_k – концентрация иона k , z_k – его заряд ($I = 1, 2, 3$ – для Na_2SO_4 и $I = 3, 3.5, 4$ – для MgSO_4); $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.013$ моль/кг, а $c(\text{Mn}^{2+}) = 0.011$ моль/кг, концентрацию диамагнитных солей варьировали в пределах 0–3 моль/кг. Для подавления гидролиза в рабочем растворе поддерживали концентрацию серной кислоты равной 0.009 моль/кг. Эти концентрации учитывали при нахождении общей концентрации сульфат-ионов в растворе. Для создания необходимых ионных сил в качестве фонового электролита использовали перхлорат натрия.

Времена спин-решеточной релаксации измеряли с помощью импульсной последовательности $180^\circ\text{-}\tau\text{-}90^\circ$ [1] на импульсном релаксметре ЯМР лабораторного производства [9], работающем на фиксированной частоте (20 МГц). Значение T_1 находили как среднее из результатов нескольких измерений. Погрешности в определении скоростей релаксации составляли менее 5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как отмечено ранее, аппроксимация линейных зависимостей, подобных приведенным на рисунке, позволяет найти скорость релаксации протонов воды в гидратной оболочке парамагнитного иона r_0 и произведение $\Delta r\beta_1$. Известно, что значение константы устойчивости β_1^0 для нулевой ионной силы может быть найдено экстраполяцией значений β_1 , полученных при различных постоянных ионных силах, на ионную силу $I = 0$ [10]. Так как исследуемая частицы (MSO_4) нейтральна, то зависимость $\lg \beta_1$ от I линейна. Следовательно, линейна должна быть и функция $\lg(\Delta r\beta_1) = f(I)$ при постоянных Δr .

Экспериментальные значения $\lg(\Delta r\beta_1)$ при различных ионных силах, а также полученные экстраполяцией на нулевую ионную силу по методу наименьших квадратов, приведены в таблице. Видно, что значение $\lg(\Delta r\beta_1)$ для растворов $\text{Mn}(\text{II})$ значительно выше, чем для растворов $\text{Cu}(\text{II})$. По всей вероятности, это может свидетельствовать о большей устойчивости ассоциатов сульфат-ионов с ионами $\text{Mn}(\text{II})$. В то же время величины $\lg(\Delta r\beta_1)$ как для $\text{Cu}(\text{II})$, так и для $\text{Mn}(\text{II})$ в растворах MgSO_4 и Na_2SO_4 совпадают в пределах погрешности эксперимента, что может указывать на то, что процесс увеличения скорости протонной спин-решеточной релаксации при увеличении концентрации сульфат-ионов может быть объяснен внешнесферной ассоциацией с гидратным комплексом парамагнитного иона.

Одно из наиболее серьезных допущений, принятых выше, заключается в предположении о неизменности состава внутренней гидратной оболочки при добавлении в раствор сульфат-ионов. Однако гидратные комплексы меди(II) и марганца(II) относятся к лабильным и помимо процесса внешнесферной ассоциации с сульфат-ионом могут участвовать и во внутрисферном замещении воды на сульфат-ион. Рассмотрим, к каким выводам приведет учет этого возможного взаимодействия.

Число молекул воды в первой сфере гидратации парамагнитного иона n (принимаясь нами равным 6) будет уменьшаться вследствие присоединения сульфат-иона. Поскольку концентрация парамагнитных ионов мала, а зависимости скорости релаксации от c_L линейны, то для внутрисферной ассоциации (по аналогии с внешнесферной) можно принять допущения о протекании внутрисферной ассоциации с небольшой по величине константой β_1^{in} . В этом случае в выражение

(4) необходимо вместо n подставлять среднее число молекул воды в первой сфере, равное

$$\bar{n} = n - \alpha_1^{\text{in}}, \quad (9)$$

где α_1^{in} – степень внутрисферного комплексообразования. При малых константах ассоциации β_1^{in} можно получить

$$\alpha_1^{\text{in}} = \frac{\beta_1^{\text{in}} c_L}{1 + \beta_1^{\text{in}} c_L} \approx \beta_1^{\text{in}} c_L. \quad (10)$$

Таким образом, из (4), (9), (10) можно видеть, что значение скорости релаксации протонов воды первой сферы с учетом внутрисферного комплексообразования r_p^{in} связано со скоростью релаксации r_p соотношением:

$$r_p = \frac{\bar{n}}{n} r_p^{\text{in}} = \frac{n - \beta_1^{\text{in}} c_L}{n} r_p^{\text{in}}. \quad (11)$$

Другими словами, при проводимых нами расчетах мы получали заниженные величины r_p , причем коэффициент перед r_p^{in} линейно зависит от c_L . Следовательно, занижены были и оценки $\lg(\Delta r \beta_1)$. Однако вследствие линейности уравнения (11) вывод о применимости описания спин-решеточной релаксации в водных растворах солей меди(II) и марганца(II) в присутствии сульфат-ионов с позиции внешнесферного комплексообразования с

учетом изменения активностей ионов раствора, остается в силе.

Таким образом, увеличение скорости протонной спин-решеточной релаксации в водных растворах меди(II) и марганца(II) с ростом концентрации сульфат-ионов может быть объяснено внешнесферной ассоциацией с гидратным комплексом парамагнитного иона.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32383).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ваишман А.А., Пронин И.С. // Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1986. С. 37–52.
2. Зорин В.Е., Финкельштейн В.А., Лундин А.Г. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 8. С. 1409.
3. Zorin V.E., Lundin A.G. // J. Mol. Liq. 2001. V. 91. P. 199.
4. Holz M., Lutz N.W., Blumenthal F., Hertz H.G. // J. Solut. Chem. 1980. V. 9. № 6. P. 381.
5. Solomon I. // Phys. Rev. 1955. № 2. P. 559.
6. Bloembergen N. // J. Chem. Phys. 1957. № 2. P. 572.
7. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир, 1973.
8. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. М.: Химия, 1990.
9. Кренасюк И.С., Фролов В.В., Лундин А.Г. // Радиоспектроскопия. Пермь: Изд-во ПГУ, 1987. С. 309–314.
10. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. М.: Высш. школа, 1990.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 539.143.43;543.422.25

ГИДРАТАЦИЯ ЭТАНОЛА В ЗАСТЕКЛОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2002 г. В. Е. Зорин, А. Г. Лундин

Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

Поступила в редакцию 24.01.2002 г.

Методом протонной магнитной релаксации исследованы водные растворы этанола при низкой температуре в состоянии стекла и переохлажденной жидкости. Предложена модель, позволяющая описать процесс спин-решеточной релаксации в исследуемых системах. С помощью полученной модели оценены состав и структура гидратной оболочки этанола и динамические характеристики (энергия активации и времена корреляции) вращения метильных групп.

Одной из основных форм взаимодействия растворенного вещества с растворителем является гидрофобная гидратация [1]. При таком взаимодействии не образуется химической связи между растворенным веществом и растворителем. Молекулы растворителя (воды) образуют вокруг гидрофобной молекулы квазиклатратную оболочку, что может вызывать структурное упорядочивание растворителя. В случае водных растворов некоторых органических веществ, в частности, спиртов, наблюдается кооперация между гидрофобной (для углеводородных радикалов) и гидрофильной (для гидроксильных групп) гидратациями.

Достаточно информативным для исследования гидрофобной гидратации является метод ядерного магнитного резонанса [2] и, в частности, метод ЯМР-релаксации [3, 4]. Быстрый перевод растворов из жидкого состояния в стеклообразное, согласно релаксационной теории стеклования, не приводит к существенным перестройкам структуры. Получаемые стекла по структуре идентичны жидкости при температуре, близкой к температуре стеклования [5]. В то же время при этом уменьшается количество типов подвижности, влияющих на процесс ЯМР-релаксации, что позволяет использовать для ее описания более простые модели.

В представляемой работе методом протонной магнитной релаксации исследованы водные растворы этанола при низкой температуре в стеклообразном состоянии и состоянии метастабильной переохлажденной жидкости.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В нашем случае экспериментально наблюдаемое время спин-решеточной релаксации $T_{1\text{exp}}$ в ис-

следуемых системах можно представить выражением [6]:

$$\frac{1}{T_{1\text{exp}}} = \frac{1}{T_{1r}} + \frac{1}{T_{1p}}, \quad (1)$$

где T_{1r} – время спин-решеточной релаксации за счет реориентации метильной группы этанола, T_{1p} – время релаксации, связанное с другими механизмами (каналами) релаксации.

Ранее нами в работе [7] показано, что для исследуемой системы этанол–вода в стеклообразном состоянии все виды подвижности оказываются “замороженными”, кроме вращения групп CH_3 , которые сохраняют высокую подвижность вплоть до самых низких температур [8]. Поэтому единственный канал релаксации (кроме парамагнитного вклада) связан с флуктуациями диполь-дипольного взаимодействия, вызванными вращением метильной группы этанола. При этом становится возможным оценить T_{1p} как время релаксации протонов в растворителях без этанола и, таким образом, выделить скорость релаксации, связанную с вращением метильной группы спирта T_{1r} вычитанием $1/T_{1p}$ из $1/T_{1\text{exp}}$.

Для обсуждения полученных результатов необходимо иметь модель, описывающую время протонной магнитной релаксации T_{1r} за счет вращения метильной группы этанола. Скорость релаксации T_{1r} в нашей системе определяется, во-первых, релаксацией протонов спирта, во-вторых, – релаксацией протонов воды в квазиклатратной оболочке. Поскольку химического обмена протонами между молекулами спирта и воды не происходит (за исключением протонов ОН-группы, находящихся довольно далеко от вращающейся метильной группы), то кривая восстановления ядерной намагниченности должна представлять сумму как минимум трех экспонент (для протонов групп CH_3 , CH_2 и воды). В случае протонов метильной

группы вследствие внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействия скорость релаксации намного выше скорости релаксации остальных протонов. В этих условиях их вклад можно отделить путем соответствующей обработки релаксационных кривых [9].

Однако нам не удалось выделить быстрорелаксирующую часть кривой восстановления ядерной намагниченности. Это объясняется, с одной стороны, наличием приборного мертвого времени (~5 мкс), что существенно для измерения малых времен релаксации, с другой стороны, – сравнительно малым содержанием метильных протонов в образце (не более 16%). Выделение вклада протонов метиленовой группы достаточно проблематично, так как они находятся примерно на том же расстоянии (от 2.3 Å, в зависимости от конформации [10]) от вращающейся метильной группы, что и протоны воды. Однако и в данном случае их малое содержание в образце (не более 11%) позволяет пренебречь их вкладом. По проведенным нами оценкам, вклад в скорость релаксации от этих протонов укладывается в рамки экспериментальной погрешности (~5% для скорости релаксации). При всех исследуемых температурах получались одноэкспоненциальные зависимости амплитуды сигнала ЯМР. Таким образом, можно считать, что наблюдаемая в нашем эксперименте скорость релаксации T_{1r} обусловлена релаксацией протонов воды за счет вращения метильных групп.

В [11, 12] решалась задача для релаксации вследствие взаимодействия неподвижного протона и протона, перескакивающего между двумя положениями. В нашей системе протон метильной группы совершает перескоки между вершинами равностороннего треугольника, что в принципе позволяет применить результаты [11, 12] с некоторыми поправками для описания температурной зависимости T_{1r} .

Для получения модели релаксации было сделано допущение, согласно которому, все протоны квазиклатратной оболочки равномерно распределены на поверхности полусферы радиусом R_1 с центром O , совпадающим с центром треугольника ABD , образованного протонами метильной группы (рис. 1). Можно использовать и более сложные модели структуры квазиклатратной оболочки, однако, потребуются введение либо новых неизвестных параметров либо дополнительных допущений. Так как однозначно определить структуру квазиклатратной оболочки в случае неупорядоченного стеклообразного состояния практически невозможно, то любой ее параметр является усредненной по образцу величиной и, по нашему мнению, принятая нами модель достаточна для оценки этих средних величин.

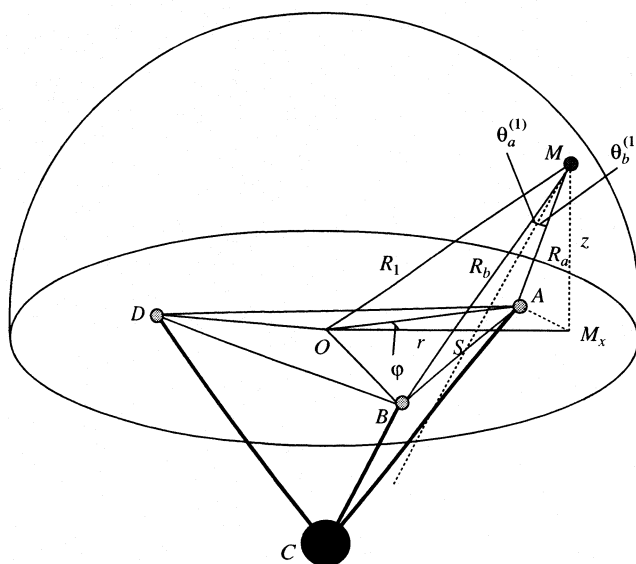


Рис. 1. Используемая модель для описания T_{1r} (C – углерод метильной группы).

Скорость релаксации T_{1M}^{-1} в произвольно выбранной точке M , по аналогии с [11, 12], может быть вычислена как

$$T_{1M}^{-1} = \frac{\gamma_I^4 \hbar^2}{60} \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right) \Phi, \quad (2)$$

где τ_c – время корреляции для вращения метильной группы, γ_I – гиромангнитное отношение для протонов, Φ – функция, зависящая от выбора положения точки M . Время корреляции τ_c подчиняется закону Аррениуса:

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/RT), \quad (3)$$

где E_a – энергия активации для вращения метильной группы этанола, R – универсальная газовая постоянная.

Формулу (2) можно представить в виде

$$T_{1M}^{-1} = C_0 \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right), \quad (4)$$

где

$$C_0 = (\gamma_I^4 \hbar^2 / 60) \Phi = K \Phi. \quad (5)$$

Коэффициент C_0 может быть найден экспериментально из измерений температурной зависимости скорости протонной спин-решеточной релаксации с использованием (3) (см. ниже).

Реориентацию метильной группы можно представить как одновременные перескоки трех протонов на соседние позиции. Для этого случая функцию Φ можно представить в виде суммы:

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3, \quad (6)$$

где Φ_1 соответствует перескоку первого протона между положениями A и B , Φ_2 – перескоку второго протона между B и D , и Φ_3 – перескоку третьего протона между A и D (рис. 1). Приведем явный вид функции Φ_1 :

$$\begin{aligned} \Phi_1 = & \left(\frac{1 - 3 \cos^2 \theta_a^{(1)}}{R_a^3} - \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_b^{(1)}}{R_b^3} \right)^2 + \\ & + 12 \left(\frac{\sin \theta_a^{(1)} \cos \theta_a^{(1)}}{R_a^3} + \frac{\sin \theta_b^{(1)} \cos \theta_b^{(1)}}{R_b^3} \right)^2 + \\ & + 3 \left(\frac{\sin^2 \theta_a^{(1)}}{R_a^3} - \frac{\sin^2 \theta_b^{(1)}}{R_b^3} \right)^2, \end{aligned} \quad (7)$$

где R_a и R_b – расстояния от точки M до протонов в положениях A и B соответственно (отрезки MA , MB на рис. 1), $\theta_a^{(1)}$, $\theta_b^{(1)}$ – углы между медианой MS треугольника AMB и сторонами MA и MB соответственно.

Введем следующие обозначения (см. рис. 1): a – межпротонное расстояние в метильной группе этанола (равное 1.78 \AA , см., например, [10]), $r = OM_x$, $z = MM_x$, $\varphi = \angle AOM_x$ – цилиндрические координаты точки M (MM_x – перпендикуляр, опущенный из точки M на плоскость треугольника ABD).

Проведя ряд геометрических преобразований, можно получить

$$R_a^2 = R_1^2 + \frac{a^2}{3} - \frac{2ar}{\sqrt{3}} \cos \varphi, \quad (8)$$

$$R_b^2 = R_1^2 + \frac{a^2}{3} - \frac{2ar}{\sqrt{3}} \cos \left(\frac{2}{3}\pi - \varphi \right), \quad (9)$$

$$\cos \theta_a^{(1)} = \frac{3R_a^2 + R_b^2 - a^2}{2R_a(2R_a^2 + 2R_b^2 - a^2)^{1/2}}, \quad (10)$$

$$\cos \theta_b^{(1)} = \frac{3R_b^2 + R_a^2 - a^2}{2R_b(2R_a^2 + 2R_b^2 - a^2)^{1/2}}. \quad (11)$$

Аналогичным путем можно получить выражения для других расстояний и углов, необходимых для расчета Φ_2 и Φ_3 .

Для нахождения средней скорости релаксации протонов квазиклатратной оболочки $T_{1(1)}^{-1}$ необходимо использовать усредненное по всей поверхности полусферы значение функции Φ :

$$T_{1(1)}^{-1} = C_0 \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right) \langle \Phi \rangle, \quad (12)$$

$$\langle \Phi \rangle = \int_S \Phi dS / \int_S dS. \quad (13)$$

В цилиндрических координатах элемент площади полусферы

$$dS = rR_1(R_1^2 - r^2)^{-1/2} d\varphi dr.$$

Вследствие симметрии системы усреднение достаточно проводить лишь по третьей части полусферы. Окончательно получаем

$$\begin{aligned} \langle \Phi \rangle = & \\ = & \int_0^{R_1} \int_0^{2\pi/3} \frac{rR_1}{(R_1^2 - r^2)^{1/2}} \Phi d\varphi dr / \int_0^{R_1} \int_0^{2\pi/3} \frac{rR_1}{(R_1^2 - r^2)^{1/2}} d\varphi dr. \end{aligned} \quad (14)$$

Для расчетов среднего расстояния от центра треугольника, образованного протонами метильной группы, до протонов квазиклатратной оболочки необходимо решить уравнение для экспериментально найденного значения коэффициента C_0 , вытекающее из (5), относительно R_1 :

$$\langle \Phi \rangle = C_0 / K. \quad (15)$$

Мы решили уравнение численными методами, из-за громоздкости интеграла в числителе формулы (14) (интеграл в знаменателе равен площади третьей части поверхности полусферы $(2/3)\pi R_1^2$).

Время релаксации $T_{1(1)}$ связано с T_{1r} соотношением:

$$\frac{1}{T_{1r}} = \frac{1}{T_{1(1)}} p_1 + \frac{1}{T_1} p', \quad (16)$$

где p_1 и p' – мольные доли молекул воды в гидратной оболочке этанола и в свободном растворителе ($p_1 + p' = 1$), T_1 – время релаксации молекул воды в свободном растворителе.

Предполагая, что протоны воды в свободном растворителе и в гидратной оболочке спирта при небольших отношениях мольной доли воды к мольной доле спирта α имеют один и тот же механизм релаксации (связанный с вращением метильной группы), можно записать

$$C = C_0 p_1 + C' p', \quad (17)$$

где C_0 определяется из (5), C' и C – эмпирические аналоги коэффициента C_0 для скорости релаксации в свободном растворителе и экспериментально наблюдаемой скорости релаксации. Обсуждение условий применимости уравнений (16) и (17) и возможных значений входящих в них параметров будет проведено ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Времена спин-решеточной релаксации измерялись с помощью импульсной последовательности $180^\circ-t-90^\circ$ [6] на импульсном релаксометре ЯМР лабораторного производства, описанном в [13] и работающем на фиксированной частоте 20 МГц. Значение T_1 находилось как среднее из нескольких измерений, погрешности в определении T_1 составляли 5%.

Параметры ЯМР-релаксации вычисляли с помощью следующей процедуры [6]. Из минимума на кривых температурной зависимости $T_{1r} = f(1/T)$, где T – абсолютная температура, с учетом того, что $\omega\tau_c \approx 1$, находили значения коэффициента C (17). Затем, решая уравнение (4) для каждой экспериментальной точки, находили значения τ_c . После этого по закону Аррениуса (3) методом наименьших квадратов находили значения E_a и τ_0 .

Стекла готовили по методике, описанной в [14]: ампулу диаметром 8 мм с раствором этанола помещали на 10–30 с в сосуд Дьюара с жидким азотом. Качество застеклованных образцов контролировали визуально: застеклованные образцы были прозрачны, а при кристаллизации растворов прозрачность отсутствовала.

В ходе работы приходилось использовать растворы с низкой концентрацией этанола. Застекловать подобные растворы по описанной выше методике не удается. Поэтому для осуществления стеклования растворение спирта производили в водных растворах LiCl (18.9 мол. %). Выбор хлорида лития в качестве фонового электролита связан с тем, что его концентрированные растворы легко стеклуются и остаются в состоянии низкотемпературного стекла в течение времени, достаточного для проведения эксперимента.

Раствор LiCl готовили из реактива марки “х.ч.”. Концентрацию хлорида лития устанавливали гравиметрически. Этанол предварительно очищали перегонкой. Количество воды в этаноле определяли хроматографически и учитывали при расчете концентрации растворов. На рис. 2 приведены температурные зависимости вклада T_{1r} во время спин-решеточной релаксации в водных растворах этилового спирта в присутствии LiCl.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 и 4 приведены зависимости энергии активации и получаемого из обработки экспериментальной кривой по описанной выше процедуре параметра C от концентрации этанола. На приведенных зависимостях можно наблюдать перелом при отношении мольной доли воды к мольной доле спирта $\alpha = 40 \div 45$.

Для оценки структурных параметров образующегося вокруг метильной группы квазиклатрата можно использовать следующую простую мо-

дель. Параметр C , вычисляемый из минимумов экспериментальных температурных зависимостей (рис. 2) является функцией концентрации спирта (17). Предположим, что при небольших α , в условиях нехватки молекул воды для образования квазиклатратной оболочки вокруг каждой метильной группы ($\alpha < n$, где n – число молекул воды в квазиклатратной оболочке), молекулы воды входят в состав сразу нескольких оболочек. При этом в растворе образуются структуры типа “сот”, т.е. полигоны с общими ребрами. Выделим две наиболее часто встречающиеся ситуации в этой концентрационной области.

1. Часть молекул воды входит в состав одной квазиклатратной оболочки, а оставшиеся молекулы – в состав сразу двух оболочек (предполагается отсутствие свободных молекул растворителя, не входящих в состав ни одной квазиклатратной оболочки, так как $\alpha < n$). Разумно предположить, что для молекул воды, входящих в состав одновременно двух квазиклатратных структур, скорость релаксации равна удвоенной скорости релаксации молекул, входящих в состав только одной оболочки, т.е. $2/T_{1(1)}$. В этом случае для экспери-

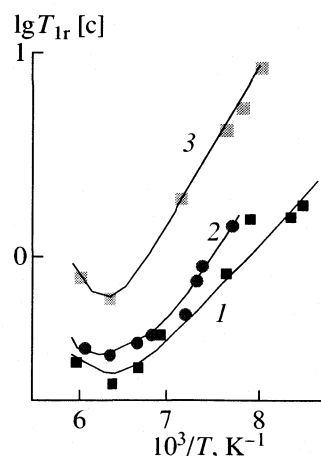


Рис. 2. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации T_{1r} для водных растворов этанола с 18.9 мол. % LiCl при различных отношениях (α) мольных долей воды и этанола: 1 – 7.1, 2 – 12.1, 3 – 85.

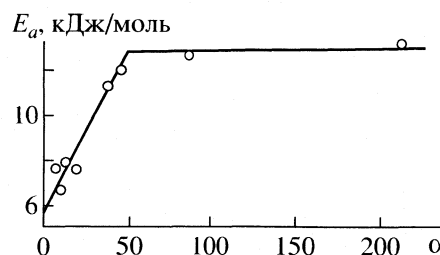


Рис. 3. Концентрационная зависимость энергии активации реориентации метильной группы.

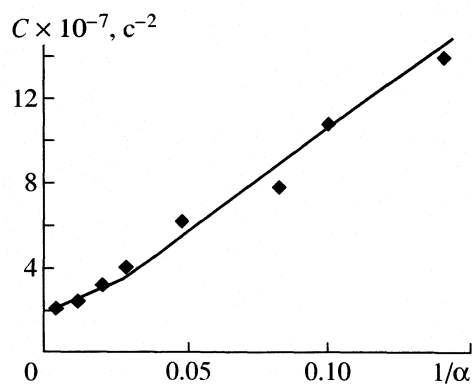


Рис. 4. Концентрационная зависимость параметра C (17).

ментально получаемого коэффициента C должно выполняться равенство:

$$C = \frac{n - \alpha}{\alpha} 2C_0 + \frac{2\alpha - n}{\alpha} C_0 \quad (18)$$

или

$$C = (n/\alpha)C_0, \quad (19)$$

где C_0 определяется из (5).

2. В растворе присутствуют молекулы воды, входящие в состав либо двух, либо трех квазиклатратных сфер. По аналогии с приведенным выше случаем можно получить

$$C = \frac{3\alpha - n}{\alpha} 2C_0 + \frac{n - 2\alpha}{\alpha} 3C_0, \quad (20)$$

$$C = (n/\alpha)C_0. \quad (21)$$

Легко убедиться, что и в случае, когда молекула воды одновременно входит в состав большего числа квазиклатратных оболочек (хотя вероятность реализации таких случаев крайне мала), выражения (19), (21) будут иметь прежний вид.

Уравнения (16)–(21) корректны только в случае быстрого химического обмена между микроструктурными состояниями. Оправданием записи подобных соотношений могут служить два утверждения: 1) для используемых водных растворов величина T_{\min} соответствует температурам достаточно интенсивной диффузии (рис. 2), о чем свидетельствует измеренная нами малая ширина спектральных линий ЯМР в этой области; 2) даже в неподвижной решетке “перемешивание” состояний может осуществляться за счет спиновой диффузии.

При $\alpha > n$ существуют молекулы, либо входящие в состав одной квазиклатратной оболочки, либо находящиеся в свободном состоянии. В этом случае соотношение (17) для C примет вид

$$C = \frac{n}{\alpha} C_0 + \frac{\alpha - n}{\alpha} C' = \frac{n}{\alpha} (C_0 - C') + C', \quad (22)$$

где C' относится к молекулам воды, не входящим в состав квазиклатратной структуры.

На основании уравнений (21) и (22) может быть объяснен наблюдаемый на рис. 4 перелом при $\alpha = 40 \div 45$. Его наличие указывает на то, что молекула этанола гидратирована в описываемом растворе $N \sim 40 \div 45$ молекулами воды. Вероятно, перелом на концентрационной зависимости энергии активации (рис. 3) объясняется разрушением гидратных оболочек вокруг молекул этанола вследствие нехватки молекул воды для их образования, что влияет на энергию активации вращения метильной группы. Полученная оценка вполне реалистична, поскольку для молекул типа метана получены значения $N \sim 20$ [15].

Таким образом, обрабатывая экспериментальную зависимость C от $1/\alpha$ линейным методом наименьших квадратов в области высоких концентраций по формуле (21) и в области более низких концентраций по формуле (22), можно получить комбинации параметров nC_0 , $n(C_0 - C')$, C' . Затем, решая полученную систему линейных уравнений, можно оценить абсолютные значения n , C_0 и C' .

По указанной методике были получены следующие значения: $n = 24$, $C_0 = 4.21 \times 10^7 \text{ с}^{-2}$, $C' = 1.73 \times 10^7 \text{ с}^{-2}$. Из решения уравнения (15) получено значение радиуса модельной полусферы R_1 , описывающей протонную подструктуру квазиклатратной оболочки. Оно оказалось равным $R_1 = 2.51 \text{ \AA}$. Значение n меньше полученного из графика рис. 4. Вероятно, значение $n = 24$ соответствует не числу молекул воды N , гидратирующих всю молекулу этанола, а числу молекул воды, необходимых для формирования квазиклатратной оболочки около метильной группы.

Для $\alpha > n$ определено значение τ_0 с использованием закона Аррениуса со значениями энергии активации для этого интервала и величинами τ_c , вычисленными из уравнения (12) (величина C_0 принимается известной): $\tau_0 = (4.4 \pm 0.4) \times 10^{-13} \text{ с}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32383).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кесслер Ю.М. // Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. С. 63–96.
2. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. М.: Наука, 1986. 223 с.
3. Leiter H., Albayrak C., Hertz H.G. // J. Mol. Liq. 1984. V. 27. № 3–4. P. 211.
4. Ludwig R. // Chem. Phys. 1995. V. 195. № 1–3. P. 329.
5. Волькенштейн М.В., Птицын О.Б. // Журн. техн. физики. 1956. Т. 26. № 10. С. 2204.
6. Вацман А.А., Пронин И.С. // Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1986. С. 37–52.

7. *Финкельштейн В.А., Исаев И.Д., Кернасюк И.С., Лундин А.Г.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. № 1. С. 123.
8. *Габуда С.П., Лундин А.Г.* Внутренняя подвижность в твердом теле. Новосибирск: Наука, 1986. 176 с.
9. *Чижик В.И.* Ядерная магнитная релаксация. Л.: Изд-во ЛГУ, 1991. С. 122–125.
10. Справочник химика. 2-е изд. Л.: Химия, 1966. Т. 1. С. 363.
11. *Кригер Ю.Г., Гельман А.Б.* // ФТТ. 1962. Т. 4. № 8. С. 2233.
12. *Мороз Н.К., Кригер Ю.Г.* Ядерный магнитный резонанс и водородная связь в кристаллах. Новосибирск: Наука, 1982. 104 с.
13. *Кернасюк И.С., Фролов В.В., Лундин А.Г.* // Радиоспектроскопия. Пермь: Изд-во ПГУ, 1987. С. 309–314.
14. *Финкельштейн В.А., Исаев И.Д., Лундин А.Г.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 4. С. 877.
15. *Fais E.S., Gamba A., Morosi G.* // Mol. Phys. 1986. V. 58. № 1. P. 63.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 541.8:535.373.2:535.34

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД
НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ЭКСИМЕРОВ
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
В СИНГЛЕТНЫХ И ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЯХ**

© 2002 г. Г. В. Мельников*, С. Н. Штыков**, Л. С. Штыкова**,
И. Ю. Горячева**, Е. В. Абрамова**

*Саратовский государственный технический университет

**Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

E-mail: ShtykovSN@info.sgu.ru

Поступила в редакцию 15.08.2001 г.

Изучено влияние состава смесей вода – этанол и вода – пропанол на образование эксимеров пирена и бенз[а]пирена в процессе триплет-триплетной аннигиляции и в результате встреч молекул в возбужденном и основном синглетном состояниях. Установлено, что эффективность образования эксимеров в обоих процессах увеличивается при уменьшении доли органической компоненты в смеси. Показано, что эффективность образования эксимеров при триплет-триплетной аннигиляции больше, чем при встрече молекул в синглетном возбужденном и основном состояниях.

Образование эксимеров полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в растворах может осуществляться в результате протекания двух процессов. Первый реализуется при встрече двух молекул, одна из которых находится в возбужденном, другая в основном синглетном состояниях. При дезактивации этого комплекса происходит испускание быстрой эксимерной флуоресценции [1, 2]. Второй связан с распадом комплекса столкновения двух триплетных молекул и испусканием замедленной эксимерной флуоресценции [1–3]. Эксимеры, образующиеся в этих процессах, обладают одинаковыми спектральными характеристиками, но существенно отличаются временами затухания их свечения.

Поскольку оба пути образования эксимеров связаны с ассоциацией двух сольватированных молекул, они должны быть чувствительны не только к их концентрации в растворе, но и свойствам микроокружения. Это позволяет, варьируя состав водно-органической смеси, управлять процессом сольватации и изучать влияние среды на ассоциацию молекул, находящихся как в синглетном, так и триплетном возбужденном состояниях.

В связи с этим цель настоящей работы состояла в выяснении влияния состава водно-органических растворов на образование эксимеров молекул ПАУ в синглетном возбужденном состоянии и в процессе триплет-триплетной аннигиляции (ТТА). Для проведения исследований были выбраны пирен, который обладает высоким квантовым выходом быстрой флуоресценции эксимеров [1, 2] и бенз[а]пирен, выход синглетных эксиме-

ров которого не столь значителен. Интерес к исследованию бенз[а]пирена продиктован его высокой канцерогенной и мутагенной активностью.

В качестве среды использовались системы вода – пропанол и вода – этанол с различным объемным соотношением компонентов. Эффективность образования эксимеров указанных ПАУ оценивали по отношению интенсивностей свечения в максимуме полосы флуоресценции эксимеров ($I_э$) и мономеров ($I_м$) [1, 2]. Интенсивность флуоресценции эксимеров измеряли на длине волны 467 и 510 нм, а мономеров – 395 и 427 нм для пирена и бенз[а]пирена соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

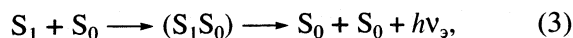
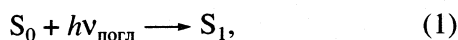
Пирен и бенз[а]пирен фирмы Fluka использовали без дополнительной очистки. Этанол и пропанол марки “х.ч.” очищали перегонкой и осушали согласно [4]. Исходные растворы ПАУ (1×10^{-3} М) в спиртах готовили по точным навескам, рабочие растворы получали разбавлением исходных. Для приготовления водно-органических смесей использовали бидистиллированную воду. Спектры поглощения растворов снимали на спектрофотометре СФ-46. Спектры флуоресценции при стационарном возбуждении получали на спектрофлуориметре на базе монохроматора ДФС-24. Спектры замедленной флуоресценции (ЗФ) и кинетику затухания флуоресценции изучали на импульсном флуориметре, а спектры триплет-триплетного (Т-Т) поглощения на установке импульсного фотолиза оригинальной конструкции. Интенсивность ЗФ и

оптическую плотность Т-Т поглощения измеряли через 400 мкс после инициирования импульсного облучения. Наблюдение ЗФ мономеров и эксимеров ПАУ проводили в обескислороженных растворах вода – пропанол. Удаление кислорода из растворов осуществляли четырехкратным повторением цикла “замораживание–откачка–оттаивание”, до остаточного давления над раствором 10^{-5} мм рт. ст.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Быстрая флуоресценция эксимеров

При стационарном возбуждении в растворах, насыщенных кислородом, протекают преимущественно следующие фотопроцессы с участием молекул ПАУ [1]:



где S_0 , S_1 , (S_1S_0) – синглетное основное, возбужденное и эксимерное состояния молекул ПАУ. В результате процесса (2) наблюдается быстрая флуоресценция мономеров ($h\nu_M$), (3) – быстрая флуоресценция эксимеров ($h\nu_3$).

Известно, что в этаноле эксимерная флуоресценция ПАУ обнаруживается только при их концентрации $>10^{-4}$ М [1]. В соответствии с этим нами установлено, что в этаноле и водно-этанольных смесях, содержащих не менее 0.4 мол. дол. спирта, флуоресценция эксимеров пирена и бенз[а]пирена при концентрации 10^{-5} М действительно отсутствует (рис. 1, спектры 1 и 3). Однако при дальнейшем уменьшении содержания спирта в водно-этанольной смеси в спектрах быстрой флуоресценции возникают полосы излучения эксимеров (рис. 1, спектры 2 и 4). Как видно из рис. 1, эффективность образования эксимеров бенз[а]пирена, определяемая как отношение интенсивностей быстрой флуоресценции эксимеров и мономеров (I_3/I_M), не превышает 0.058, поэтому далее влияние состава водно-этанольной смеси на отношение I_3/I_M изучали на примере пирена.

На рис. 2 приведена зависимость эффективности образования эксимеров пирена от содержания этанола в смеси. С уменьшением содержания спирта в смеси с водой от 0.4 до 0.08 мольных долей происходит увеличение отношения I_3/I_M до 0.78 (рис. 2). В органических растворителях подобный рост отношения I_3/I_M наблюдается только при значительном (на 2–3 порядка) возрастании концентрации пирена, когда вероятность встреч молекул с образованием эксимеров увеличивается [1]. В нашем случае концентрация пирена в растворе не изменялась, а увеличивалось лишь содержание воды, что и явилось, очевидно, основной причиной роста эффективности образования эксимеров. Указанное явление можно объяснить сле-

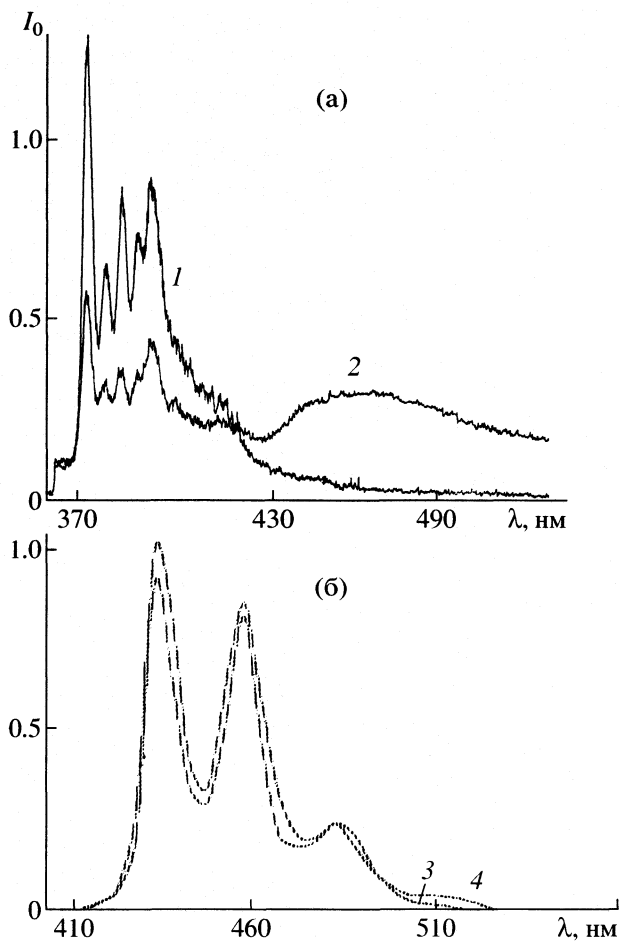


Рис. 1. Спектры флуоресценции: а – пирена ($c = 10^{-5}$ М) и б – бенз[а]пирена ($c = 1 \times 10^{-4}$ М) в смеси вода–этанол при 0.5 (1, 3) и 0.1 мол. доли (2, 4) этанола.

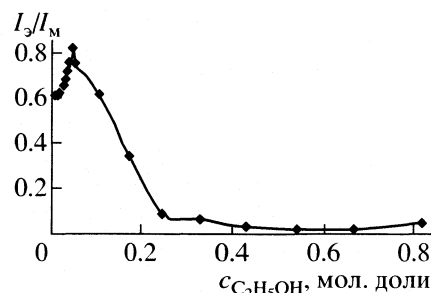


Рис. 2. Зависимость эффективности образования эксимеров пирена ($c = 1 \times 10^{-5}$ М) от состава водно-этанольной смеси.

дующими особенностями водно-спиртовых растворов пирена.

Известно, что растворенные в воде неполярные органические соединения гидратированы по гидрофобному типу и, вследствие этого, образуют в основном состоянии димеры, а также и более сложные агрегаты молекул, стабилизиро-

ванные гидрофобными взаимодействиями [5–7]. В случае ПАУ и других ароматических соединений устойчивость таких димеров обусловлена также стэкинг-взаимодействиями между ароматическими углеводородами, плоскости молекул которых расположены параллельно друг другу (сэндвич структуры) [2, 8, 9].

Из многочисленных исследований объемных [10], транспортных, термодинамических [7, 11, 12] и спектроскопических [5, 7] свойств системы вода–этанол, а также кинетики некоторых реакций с участием гидрофобных реагентов [7], следует, что при концентрации этанола, равной 0.08–0.1 мол. дол., наблюдается увеличение структурированности воды, сопровождающееся усилением гидрофобного взаимодействия между неполярными частицами в растворе. Именно при этой концентрации этанола отличается усиление димеризации пирена в основном состоянии [8, 13] и максимальная интенсивность флуоресценции его эксимеров в нашем эксперименте (рис. 2). Таким образом, вода стремящаяся “вытолкнуть” из своей среды гидрофобные молекулы пирена и стабилизирующая его димеры в основном состоянии, оказывает также определенное влияние и на образование эксимеров.

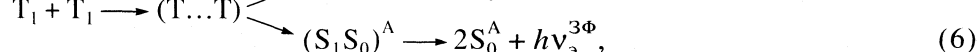
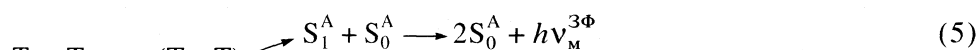
Эксимеры пирена при концентрации этанола в растворе, $x \leq 0.08$ мол. доли сольватированы, вероятно, молекулами спирта [14]. Косвенно это подтверждается тем, что при дальнейшем умень-

шении x эффективность образования эксимеров уменьшается (рис. 2). Поскольку спектр поглощения пирена в этих условиях представляет собой бесструктурную полосу можно предположить, что причиной подобных изменений является образование микрокристаллов пирена [15].

Таким образом, вероятность образования эксимеров в синглетном состоянии достигает максимума при определенном соотношении между компонентами системы вода–этанол. При этом можно предположить, что определенную роль играет структура воды и изменение состава растворителя в ближайшем окружении пирена, когда существование сольватно-разделенных мономеров становится энергетически невыгодным.

Замедленная флуоресценция эксимеров

Особенности второго пути образования эксимеров, основанного на распаде комплекса столкновения триплетных молекул и испускании ЗФ эксимеров, изучены нами на примере бенз[а]пирена в системе вода–пропанол. Известно, что при импульсном возбуждении обескислороженных растворов, происходит эффективное заселение триплетных состояний молекул ПАУ и становится возможным взаимодействие между триплетными молекулами, реализующееся в виде процесса ТТА [2, 3, 8]. Ее следствием являются следующие виды излучения:



где T_1 и $(T \dots T)$ – триплетное состояние и комплекс столкновения триплетных состояний молекул ПАУ; S_0^A , S_1^A , $(S_1 S_0)^A$ – синглетное основное, возбужденное и эксимерное состояния молекул ПАУ, образовавшихся в результате ТТА; ИКК – интеркомбинационная конверсия, происходящая при переходе возбужденной синглетной молекулы в триплетное состояние.

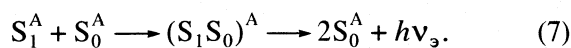
Подтверждением подобного механизма испускания замедленной флуоресценции является тот факт, что полученные нами константы скоростей затухания ЗФ эксимеров ($k_3^{3\Phi} = 565 \pm 15 \text{ с}^{-1}$) и мономеров ($k_M^{3\Phi} = 570 \pm 17 \text{ с}^{-1}$) бенз[а]пирена в смеси вода–пропанол (при мольной доле спирта 0.2) в два раза больше константы скорости дезактивации триплетных состояний этого ПАУ ($k_T = 287 \pm 19 \text{ с}^{-1}$), полученной из данных триплет–триплетного поглощения. Это свидетельствует о том, что

оба вида замедленной флуоресценции возникают в результате взаимодействия двух молекул в триплетном состоянии, т.е. в результате ТТА, согласно процессам (5) и (6).

Исследование влияния состава водно-спиртовой смеси на эффективность образования эксимеров бенз[а]пирена при распаде комплекса столкновения триплетных молекул позволило установить, что также как и при встрече двух молекул в синглетных состояниях, эффективность возрастает с уменьшением содержания спирта в растворе, достигая максимального значения ($I_3^{3\Phi}/I_M^{3\Phi} = 0.62$) при концентрации пропанола 0.2 мол. доли. При небольшом содержании спирта в растворе вследствие повышения локальной концентрации бенз[а]пирена его молекулы пребывают значительное время друг около друга. Как следствие, увеличивается вероятность перестолкновения молекул в триплетной паре аннигилирующих моле-

кул, в результате которых возможна реализация соответствующей конфигурации для образования эксимеров. Это приводит к увеличению выхода реакции ТТА и ЗФ по эксимерному каналу по сравнению с образованием мономеров.

Значение эффективности образования эксимеров бенз[а]пирена в процессе ТТА ($I_3^{3\Phi}/I_M^{3\Phi} = 0.62$) значительно выше эффективности образования эксимеров при встрече двух молекул, одна из которых находится в синглетном возбужденном, а другая в синглетном основном состоянии ($I_3/I_M = 0.058$). Поскольку время жизни в возбужденном триплетном состоянии больше, чем в синглетном, то и эффективность образования эксимеров в результате диффузионных встреч в триплетном состоянии и последующего процесса ТТА для молекул ПАУ больше. Это позволяет пренебречь процессом образования эксимеров в результате повторной встречи молекул в синглетном возбужденном и основном состояниях, образовавшихся в результате ТТА:



Таким образом, изучение процессов дезактивации фотовозбужденных состояний молекул пирена и бенз[а]пирена в водно-спиртовых смесях позволило установить, что с уменьшением содержания спирта эффективность образования эксимеров исследованных ПАУ растет, что связано, вероятно, с процессами образования димеров в основном состоянии, стабилизированных структурой воды и сольватированных молекулами спирта. Приведенные данные свидетельствуют о том, что при импульсном возбуждении обескислороженных водно-спиртовых растворов молекул бенз[а]пирена и заселении его триплетных состояний, образованию эксимеров предшествует ТТА. Установлено, что эффективность образования эксимеров при

встрече двух молекул ПАУ в триплетных состояниях гораздо выше, чем при встрече молекул ПАУ в синглетном возбужденном и основном состояниях. Предполагается, что это связано с значительно большим временем жизни молекул ПАУ в возбужденных триплетных состояниях по сравнению с синглетными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паркер С. Фотолуминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 506 с.
2. Birks J.B. // Rep. Progr. Phys. 1975. V. 38. P. 903.
3. Naqvi K. R., Van Willigen H., Capitanio D. A. // Chem. Phys. Lett. 1978. V.57. N 2. P.197.
4. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Б. Кейла. М.: Мир. 1966. 751 с.
5. Рева М.Г., Левишин Л.В., Рыжиков Б.Д. // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 50. N 3. С. 561.
6. Franks F. // Water a Comprehensive Treatise / Ed. by F. Franks. N.Y.: Plenum Press, 1975. V.4. P.3.
7. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1989. 312 с.
8. Бараишков Н.Н., Сахно Т.В., Нурмухаметов Р.Н., Хахель О.А. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 6. С. 579.
9. Newcomb L.F., Gellman S.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 11. P. 4993.
10. Карцев В.Н., Забелин В.А., Самойлов О.Я. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 7. С. 1774.
11. Наберухин Ю.И., Рогов В.А. // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 2. С. 369.
12. Vekshin N.L. // Studia Biophysica. 1985. V. 106. № 2. P. 69.
13. Kusumoto Y., Takeshita Y., Kurawaki J., Satake I. // Chem. Lett. 1997. № 4. P. 349.
14. Hara K., de Mayo P., Ware W.R. et al. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 69. P. 105.
15. Nakajima // J. Luminescence 1977. V. 15. P. 277.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194;535.375

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ И ОРИЕНТАЦИОННАЯ РЕЛАКСАЦИИ, ПАРНЫЕ УГЛОВЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОМ ХЛОРБЕНЗОЛЕ

© 2002 г. **И. С. Перельгин**, **С. В. Тучков**, **Л. В. Ланшина***Уфимский государственный авиационный технический университет**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

Поступила в редакцию 15.01.2002 г.

Колебательное и ориентационное движение молекул жидкого хлорбензола исследованы по форме полос КР $\nu_1(\text{C-H})$, $\nu_2(\text{C-C})$, $\nu_3(\text{C-Cl})$ симметрии A_{1g} в интервале температур 293–383 К. Характер парных ориентационных корреляций молекул проанализирован с помощью температурной зависимости функции угловых корреляций, рассчитанной по степени деполяризации молекулярного светорассеяния.

В работе [1] исследовалась динамика молекул бензола и его алкилпроизводных в жидком состоянии по данным колебательной спектроскопии. Анализировалась форма поляризованных полос комбинационного рассеяния (КР). Динамика молекул в жидком бензоле изучалась по форме полос КР $\nu_1(\text{C-H})$ (3065 см^{-1}) и $\nu_2(\text{C-C})$ (992 см^{-1}) симметрии A_{1g} . Выбор этих колебаний обусловлен малыми значениями степени деполяризации этих полос ($\rho_1 = 0.21$, $\rho_2 = 0.11$), что позволяло разделять вклады колебательной и ориентационной релаксации в форме полос КР. Для бензола было установлено: 1) зависимость от температуры в интервале 293–423 К времени ориентационной релаксации (τ_{2R}) свидетельствует о значительной анизотропии ориентационного движения молекул бензола и о влиянии на него парных корреляций; 2) расчет времени свободного вращения τ_{FR} (41°) = $(41/360)2\pi(I/kT)$, где I – момент инерции молекулы бензола, и сравнение τ_{FR} с τ_{2R} , в соответствии с теорией [2], дает основание считать, что до 323 К ориентационные движения молекул заторможены; выше этих температур τ_{2R}/τ_{FR} (41°) < 5, и механизм переориентации молекул бензола является малоугловая вращательная диффузия [3]; 3) время колебательной (τ_v) релаксации увеличивается от 1.34 пс при 293 К до 1.7 пс при 343 К.

Результаты, полученные методом колебательной спектроскопии, можно дополнить, анализируя температурные зависимости некоторых параметров молекулярного рассеяния света в жидкости. Так, измерения степени деполяризации светорассеяния (Δ) позволяют определить функцию угловых корреляций (Φ_k), так как [4]

$$\Delta = \frac{6\Phi_k}{45\alpha^2(1 + G_R) + 7\Phi_k}. \quad (1)$$

Здесь α^2 – средняя поляризуемость молекулы, $(1 + G_R)$ – радиальная функция распределения, $\Phi_k = \gamma^2(1 + I_k)$, где γ^2 – анизотропия тензора поляризуемости молекул, I_k – интегральный параметр, описывающий угловые корреляции в ориентации молекул. В частном случае для бензола

$$I_k = \sum_r^N \langle 3 \cos^2 \theta_{rj} - 1 \rangle. \quad (2)$$

В этом соотношении $\langle \cos^2 \theta_{rj} \rangle$ – усредненное по времени значение косинуса угла между осями симметрии исходной молекулы ($j = 1$) и другими молекулами r . Величину $(1 + I_k) = g_2$ называют фактором угловых корреляций. Для таких молекул как бензол

$$g_2 = 1 + \left\langle \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_1} (3 \cos \theta_{pq} - 1) \right\rangle. \quad (3)$$

Как известно фактор g_2 связан с временами парной ориентационной корреляции (время релаксации анизотропии τ_{LS}) и одночастичной ориентационной корреляции молекул (τ_{2R}) [5]:

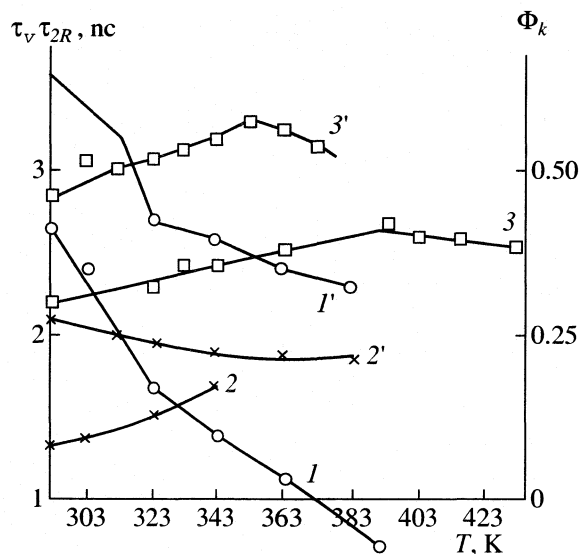
$$g = \tau_{LS}/\tau_{2R}. \quad (4)$$

Поэтому анализируя температурную зависимость g_2 , можно существенно дополнить сведения о характере ориентационного движения молекул жидкого бензола. Так, в [6] было показано, что величины g_2 и Φ_k выше 400 К уменьшаются с ростом температуры, однако, до 400 К рост функции $g_2(T)$ не является монотонным, а в интервале 310–323 К имеется излом. Эта особенность была объяснена тем, что до 400 К основной вклад в g_2 дают парные угловые корреляции типа ортогональных бензольных контактов как деформированных,

так и идеальных причем первые (как и в кристалле) энергетически более выгодны. Выше 400 К парные корреляции между молекулами бензола отсутствуют.

Для развития теории ориентационного движения молекул привлечение двух методов (КР и молекулярного светорассеяния) оказывается весьма полезным [7], поэтому представляло интерес продолжить такие исследования. В качестве объекта мы взяли жидкость, состоящую также из анизотропных молекул, а именно хлорбензол. Анализ ориентационного движения молекул также проводили двумя указанными методами. Спектры КР жидкого C_6H_5Cl получали на спектрометре ДФС-24 с температурной приставкой, позволяющей поддерживать заданную температуру жидкостей с точностью ± 0.5 К. Для возбуждения спектров КР использовали линии 488 нм аргонового лазера мощностью 250 мВт на образце. Спектральную ширину щели спектрометра выбирали в пределах $0.8\text{--}2.2$ cm^{-1} , что составляло менее 20% от значений ширины наблюдаемых полос КР. Исследования проводили в интервале температур 293–403 К.

Для получения истинных контуров линий КР света форму полос аппроксимировали кривыми вида произведения функций Гаусса и Лоренца. Анализ переориентации сложных частиц и обмен колебательной энергией между ними проводили с помощью временных корреляционных функций. Времена колебательной релаксации и ориентационные времена корреляции анизотропии поляризуемости КР рассчитывали путем численного интегрирования соответствующих корреляционных функций. Для определения параметров полос КР использовали разработанную ранее комплексную программу обработки спектральной информации [8]. Погрешности в определении положения полос спектров КР, рассчитываемых времен колебательной и ориентационной релаксаций молекул определяли из разброса экспериментальных точек. Точность определения положения полос в спектрах составляла $1\text{--}2$ cm^{-1} , погрешность в определении времени колебательной релакса-



Температурные зависимости времени ориентационной релаксации (I, I') времени колебательной релаксации ($2, 2'$), функции угловых корреляций ($3, 3'$), для молекул жидкого бензола ($I\text{--}3$) и хлорбензола ($I'\text{--}3'$).

ции τ_v — 8–12%, а в определении времени ориентационной релаксации τ_{2R} — 20–30%.

Исследование динамики молекул в жидком хлорбензоле проводили по форме полос КР $\nu(Q(C-C), Q(C-Cl))$, $\gamma(CCC) = 418$ cm^{-1} , $\nu(Q(C-C), Q(C-Cl))$, $\gamma(CCC) = 698$ cm^{-1} , $\nu(Q(C-C), \gamma(CCC)) = 1001$ cm^{-1} , $\nu(C-H) = 3070$ cm^{-1} симметрии A_1 . Выбор этих колебаний обусловлен (как и в случае жидкого бензола), малыми значениями степени деполяризации полос и следовательно, возможностью разделить вклады колебательной и ориентационной релаксаций в полосы КР.

В табл. 1 представлены значения времен колебательной и ориентационной релаксаций молекул хлорбензола, рассчитанные по полосам КР различных колебаний в зависимости от температуры. На рисунке приведены температурные зависимости τ_v , τ_{2R} и Φ_k для бензола и хлорбензола. Значения функции Φ_k жидкого хлорбензола взяты из работы [9]. Видно, что зависимости от тем-

Таблица 1. Параметры колебательной (τ_v , пс) и ориентационной (τ_{2R} , пс) релаксаций молекул жидкого хлорбензола при различных температурах

T, К	τ_v	τ_{2R}	τ_v	τ_{2R}	τ_v	τ_{2R}	τ_v	τ_{2R}
	$\nu = 698$ cm^{-1} , $\rho = 0.12$		$\nu = 3070$ cm^{-1} , $\rho = 0.31$		$\nu = 1001$ cm^{-1} , $\rho = 0.05$		$\nu = 418$ cm^{-1} , $\rho = 0.28$	
293	2.08	4.61	0.72	1.45	14.31	8.15	1.45	3.56
313	2.03	3.72	0.72	1.45	13.92	6.22	1.44	3.20
323	1.96	3.06	0.7	1.4	13.40	3.52	1.44	2.71
343	1.92	2.96	0.69	1.42	13.00	3.32	1.43	2.59
363	1.90	2.84	0.65	1.31	12.96	3.19	1.41	2.43
383	1.87	2.80	0.64	1.19	12.80	3.11	1.41	2.32

Таблица 2. Расчитанное время свободного вращения (τ_{FR} , пс) молекул хлорбензола и отношение (τ_{2R}/τ_{FR}) для колебания A_{1q} (C–Cl)

T , К	τ_{FR}	τ_{2R}/τ_{FR}	T , К	τ_{FR}	τ_{2R}/τ_{FR}
293	0.62	5.74	343	0.55	4.70
313	0.57	5.61	363	0.53	4.58
323	0.57	4.75	383	0.52	4.46

пературы τ_{2R} и Φ_k для обеих жидкостей похожи. Зависимости времени ориентационной релаксации (τ_{2R}) не являются линейными, их температурные градиенты изменяются при 323 К. Однако, если для бензола функция угловых корреляций после роста при 393 К начинает уменьшаться, то для хлорбензола это уменьшение начинается с 353 К. Все эти факты дают основание сделать вывод о том, что в хлорбензоле и бензоле парные угловые корреляции однотипны, но в жидком хлорбензоле они исчезают при более низкой температуре. Такой вывод можно подтвердить расчетом времени свободного вращения (τ_{FR}) и анализом отношения τ_{2R}/τ_{FR} (41°). Как видно из табл. 2, отношение τ_{2R}/τ_{FR} (41°) > 5 только до 323 К, выше этой температуры механизмом переориентации молекул (как и в бензоле) является малоугловая вращательная диффузия.

Что касается температурной зависимости времени колебательной релаксации τ_v , то если для бензола оно увеличивается с ростом T , то для хлорбензола – незначительно уменьшается. Та-

ким образом, если для бензола полученная зависимость указывает на адиабатический характер расфазирования колебаний группы C–H, то для хлорбензола – конкуренцию процессов адиабатической и неадиабатической дефазировки [10].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32670а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перелыгин И.С., Михайлов Г.П., Алижанов М., Отажонов Ш. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 53. № 1. С. 590.
2. Валиев К.А.А., Иванов Е.Н. // УФН. 1973. Т. 109. № 1. С. 31.
3. Bartoli F.L., Litovitz T.A. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 1. P. 413.
4. Келих С. Молекулярная нелинейная оптика. М.: Наука, 1981. 562 с.
5. Keyes T., Kivelson D., McTague I.P. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 5. P. 4096.
6. Ланишина Л.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 657.
7. Versmold H. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1978. V. 82. S. 451.
8. Краузе А.С., Михайлов Г.П., Перелыгин И.С. // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 44. № 3. С. 431.
9. Ланишина Л.В. // Журн. структур. химии. В печати.
10. Лизенгевич А.И. // Укр. физ. журн. 1979. Т. 24. № 5. С. 620.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.123+678.014+678.4

НАБУХАНИЕ КАУЧУКА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2002 г. Р. Г. Макитра*, Е. А. Загладько**

*Национальная академия наук Украины, Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского, Отделение физикохимии горючих ископаемых, Львов

**Львовская коммерческая академия

e-mail: zahladko@iac.lviv.ua

Поступила в редакцию 24.07.2000 г.

Необходимость учета способности растворителей к неспецифической и специфической сольватации посредством линейных многопараметровых уравнений для получения количественной зависимости между степенью набухания полимера и физико-химическими характеристиками растворителей показана при рассмотрении данных по набуханию образцов полиизопрена в 27 растворителях. Показана также необходимость учета поляризуемости и основности растворителя.

Процесс набухания полимеров в растворителях имеет большое теоретическое и прикладное значение, однако, несмотря на многочисленные исследования, до настоящего времени в литературе нет разработок, позволяющих получить адекватную количественную связь между параметрами набухания, в первую очередь, его степенью (количеством растворителя, адсорбированного 1 г или 1 мл полимера) и физико-химическими свойствами органического растворителя. Большинство работ, посвященных этому вопросу, рассматривает процесс набухания с точки зрения модели Флори – Хаггинса [1] и теории регулярных растворов Гильдебранда [2]. Попытки установления связи между степенью набухания и параметром растворимости растворителя δ или его квадратом δ^2 приводят к нечетким “колоколообразным” зависимостям с максимумом для растворителей со значением δ , равным, согласно теоретическим предпосылкам, величине δ для полимера. Однако от полученных зависимостей для ряда растворителей наблюдаются отклонения, а молекулярные массы полимеров, вычисленные на их основании, как правило, нереально занижены. То же наблюдается при аналогичной трактовке процесса набухания природных полимеров – углей [3]. Относительно малоуспешными оказались также попытки улучшения согласованности данных путем введения в предполагаемые зависимости ряда эмпирических поправочных коэффициентов [4].

Причиной таких расхождений можно предположить то, что в разработанных моделях [1, 2] рассмотрены только физические эффекты и не учтены возможные специфические химические взаимодействия. Действительно, авторами [5] установлено наличие линейной связи между степенью набухания различных полимеров и параметром электрофильности Димрота – Райхардта E_T , однако, такая линейность наблюдается только в

пределах гомологических рядов растворителей (углеводородов, спиртов, кетонов и др.), так что, вероятно, она определяется не так самим значением E_T , как молекулярной массой растворителя.

Недавно появилась работа [6], в которой исследовалось набухание различных полимерных мембран. Авторы рассматривали в качестве параметра, определяющего набухание полимера, мольный объем растворителя V_M , справедливо предполагая, что чем больше размеры его молекул, тем более затруднено их проникновение в структуру полимера. Однако при обобщении экспериментальных данных оказалась необходимой разбивка растворителей на три группы – отдельно “углеводороды” (алифатические углеводороды, тетралин, циклогексан и циклогексанон), “ароматические соединения” (углеводороды, галогенуглеводороды, нитробензол, анилин) и сложные эфиры. Однако и внутри этих групп линейность корреляции между $\lg S$ (S – коэффициент абсорбции) и V_M соблюдается плохо – в первой группе существенно отклоняются данные для циклогексанона и тетралина, во второй – для анилина и нитробензола, в третьей – с линейной зависимостью для шести алкилацетатов не согласуются данные для алкилацетоацетатов.

Такие несоответствия привели нас к предположению, что процесс набухания нельзя рассматривать как зависящий от одного какого-либо свойства растворителя. Очевидно, он будет зависеть как от физического проникновения его в структуру полимера, так и от последующего взаимодействия компонентов, в свою очередь определяемого неспецифической и специфической сольватацией, причем все эти процессы в первом приближении могут рассматриваться как взаимно независимые. Согласно принципу линейности энергий Гиббса (ЛЭ) изменение энергии Гиббса в

Количества абсорбированных поли-цис-изопреном растворителей в молях S_M (согласно [6]), энтальпии абсорбции (ΔH_S , кДж/моль), экспериментальные и рассчитанные по уравнению (4) значения $\lg S_M$ при 25°C

№	Растворитель	S_M			ΔH_S	$\lg S_M$	
		25°C	44°C	60°C		опыт	расчет
1	Гексан	0.807	0.797	0.784	-0.510	-0.093	-0.109
2	Гептан	0.718	0.718	0.708	-0.330	-0.144	-0.140
3	Октан	0.648	0.661	0.667	0.700	-0.188	-0.201
4	Изооктан	0.562	0.555	0.548	-0.580	-0.250	-0.179
5	Нонан	0.607	0.607	0.616	0.340	-0.216	-0.218
6	Декан	0.526	0.532	0.553	1.140	-0.279	-0.267
7	Додекан	0.408	0.422	0.452	2.380	-0.389	-0.363
8	Тетрадексан	0.339	0.348	0.361	1.460	-0.470	-0.466
9	Гексадексан	0.282	0.295	0.336	4.040	-0.550	-0.574
10	Циклогексан	1.495	1.517	1.534	0.600	0.175	-0.082
11	Тетралин	1.306	1.330	1.348	1.570	0.115	0.198
12	Бензол	1.890	1.880	1.880	-0.240	0.276	0.247
13	Толуол	1.670	1.650	1.670	0.010	0.223	0.173
14	<i>n</i> -Ксилол	1.500	1.480	1.450	-0.750	0.176	0.100
15	1,3,5-Триметилбензол	1.170	1.190	1.190	0.390	0.068	0.042
16	Хлорбензол	1.870	1.830	1.890	-0.420	0.217	0.262
17	Фторбензол	1.650	1.670	1.610	-0.460	0.272	0.177
18	Бромбензол	1.780	1.790	1.820	0.450	0.250	0.313
19	Нитробензол	0.520	0.640	0.740	8.280	-0.284	0.285
20	Анилин	0.080	0.110	0.150	15.47	-1.897	0.139
21	Циклогексанон	1.094	1.182	1.325	4.45	-0.009	-0.068
22	Метилацетат	0.224	0.263	0.292	8.43	-0.650	-0.101
23	Этилацетат	0.462	0.538	0.586	5.66	-0.335	-0.138
24	Пропилацетат	0.612	0.678	0.719	3.84	-0.213	-0.193
25	Бутилацетат	0.666	0.730	0.862	5.33	-0.176	-0.212
26	Изоамилацетат	0.610	0.644	0.778	5.52	-0.214	-0.285

результате сольватации определяется как сумма этих отдельных независимых составляющих: $\Delta G = \sum \Delta g_i$.

Такой подход оказался эффективным при обобщении данных по влиянию свойств растворителей на скорость химических реакций [7, 8], а также на растворимость газов или распределение веществ между двумя фазами [9]. Поэтому, исходя из того, что процесс набухания является в принципе термодинамически равновесным, мы попытались описать влияние свойств растворителя на величину набухания каучуков [10], полиэтилена [11], а также углей [12], посредством пятипараметрового уравнения:

$$\lg S = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2, \quad (1)$$

где n – показатель преломления света растворителя, ε – его диэлектрическая проницаемость, B – основность по Пальму [7], E_T – электрофильность по Райхардту [5], δ^2 – квадрат параметра растворимости по Гильдебранду, пропорциональный плотности энергии когезии растворителя. Первые два члена характеризуют процессы неспецифической сольватации, B и E_T обобщают возможные кислотно-основные (специфические) взаимодействия, параметр δ^2 связан с отрывом молекулы растворителя из структуры жидкой фазы и вхождением ее в полимер. Однако уравнение (1) не учитывает фактор размера молекул растворителя V_M , который, как показано в [6], существенно влияет на процесс набухания полимеров. Поэтому целесообразным казался его добавочный учет.

В настоящем исследовании нами проведено обобщение данных по набуханию образцов вулка-

низированного природного каучука посредством шестипараметрового уравнения ЛЭ:

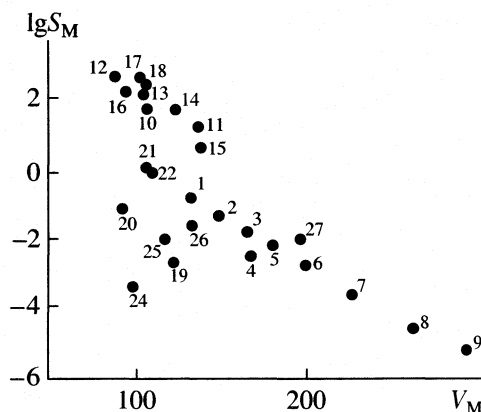
$$\lg S = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\epsilon) + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_M \quad (2)$$

В таблице приведены данные [6] по набуханию образцов мембран из природного каучука при 25, 44 и 60°C в 27 растворителях в молях адсорбированного растворителя (S_M). Данные для ацетилацетатов не приводятся, так как для них неизвестны параметры специфической сольватации. Плотность изученных образцов 1.14 г/см³, содержание добавок на 100 г эластомера: сажа – 50, ZnO – 9, сера – 2.5, стеариновая кислота – 2 г. Набухание проводилось до достижения равновесия (60 ч). В таблице приведены также экспериментальные значения $\lg S_M$. Характеристики растворителей для расчетов брались из обзора [13], расчеты проводились на ЭВМ с учетом рекомендаций Группы по корреляционному анализу в химии при ИЮПАК (САС IUPAC) [14].

Попытка обобщения данных, полученных при 25°C для всех 27 растворителей, приводит к уравнению с неудовлетворительно низким значением множественного коэффициента корреляции $R = 0.881$. Однако исключения из расчетов в соответствии с [14] данных всего для трех растворителей (анилина, нитробензола и метилацетата) позволяет получить уравнение с удовлетворительным коэффициентом корреляции ($R = 0.966$):

$$\begin{aligned} \lg S_M = & -0.501 + (4.00 \pm 1.29) f(n^2) + \\ & + (0.42 \pm 0.90) f(\epsilon) - (0.59 \pm 0.04) \times 10^{-3} B - \\ & - (1.41 \pm 25.6) E_T + (0.04 \pm 0.87) \times 10^{-3} \delta^2 - \\ & - (3.72 \pm 0.36) \times 10^{-3} V_M. \end{aligned} \quad (3)$$

Значения парных коэффициентов корреляции $\lg S_M$ с отдельными параметрами $r_i = 0.709, 0.271, 0.045, 0.330, 0.636$ и 0.798 соответственно, среднеквадратическая ошибка s составляет ± 0.065 . Адекватность уравнения, как и во всех последующих случаях, подтверждена в соответствии с [14] сравнением расчетных значений критерия Фишера F с табличными для соответствующего числа степеней свободы при степени надежности $\alpha = 0.95$. Однако вследствие разномасштабности шкал характеристик ни r , ни величины коэффициентов при отдельных членах уравнения не позволяют оценить степень их влияния на величину функции $\lg S_M$. Можно сделать вывод об определяющей, но не пропорциональной, роли фактора V_M . Поэтому в соответствии с [14] было проведено поочередное исключение отдельных членов уравнения с каждоразовым определением значе-



Соотношение между количеством молей растворителей, адсорбированных поли-цис-изопреном, ($\lg S_M$) и их молярным объемом (V_M , моль/г см³), номера точек соответствуют таблице.

ний R для уравнений с меньшим числом членов. Таким образом, установлено, что факторы $f(\epsilon)$, δ^2 , и E_T реально не влияют на величину $\lg S_M$ – их исключение почти не снижает значений R .

Итак, процесс набухания поли-цис-изопрена в растворителях может быть удовлетворительно описан трехпараметровым уравнением, учитывающим поляризуемость, основность и (в первую очередь) молярный объем растворителей:

$$\begin{aligned} \lg S_M = & -0.503 + (3.91 \pm 0.51) f(n^2) - \\ & - (0.88 \pm 0.20) \times 10^{-3} B - (3.64 \pm 0.31) \times 10^{-1} V_M \end{aligned} \quad (4)$$

с $R = 0.964$ и $s = \pm 0.066$. Значения $\lg S_M$, рассчитанные по уравнению (4) приведены в таблице, их отклонение от экспериментальных значений $\Delta \lg S_M$, как правило, меньше или близко к $s = \pm 0.066$. Однако дальнейшее исключение любого параметра уже существенно ухудшает степень связи: для двухпараметрового уравнения $\lg S = f(B, V_M)$ значение R снижается до 0.933, а для двух других уравнений $R < 0.9$.

Таким образом, абсорбция растворителей природным каучуком зависит, в первую очередь, от их молярного объема: чем больше величина V_M , тем труднее становится проникновение молекулы растворителя в структуру полимера. Однако одновременно происходит неспецифическое взаимодействие между компонентами, определяемое их поляризуемостью, ведущее к повышению значений $\lg S_M$, что будет ощутимо, в первую очередь, для более поляризуемых ароматических соединений. В то же время рост основности растворителей B снижает в некоторой степени их способность к проникновению, вероятно, вследствие взаимного отталкивания электродонорных

групп растворителя и π -электронов в структуре полимера.

Сделанный вывод объясняет установленную авторами работы [6] необходимость разделения растворителей при рассмотрении зависимости $\lg S_M = f(V_M)$ на несколько групп, а также наблюдаемых отклонений от линейности в пределах отдельных групп, например для полярного циклогексанона, отнесенного в группу углеводородов. На рисунке представлена зависимость значений $\lg S_M$ от мольного объема растворителя V_M . Как видно, на прямую укладываются данные только для углеводородов или галогенуглеводородов (алифатических или ароматических). Данные же для остальных растворителей отклоняются более или менее заметно от линейной зависимости.

Этот вывод подтверждается и расчетным путем: первые 18 растворителей из таблицы – алифатические и ароматические углеводороды, а также галогенуглеводороды – т.е. соединения с низкой основностью (значение B в этом ряду изменяется от 0 до 77) и малополярные ($f(\epsilon)$ – от 0.377 до 0.479) могут быть удовлетворительно обобщены двухпараметровой зависимостью

$$\lg S_M = 0.109 + (1.36 \pm 0.21)\delta^2 - (3.61 \pm 0.24) \times 10^{-3} V_M$$

с $R = 0.989$ и $s = \pm 0.047$ или даже однопараметровой зависимостью от V_M с $R = 0.950$. В то же время девять более основных ($B = 67-346$) и полярных ($f(\epsilon) = 0.347-0.479$) растворителей (№№ 19–27) связаны с V_M нелинейно ($r = 0.509$) и, что самое важное, в зависимости для них при V_M стоит знак “+”, а на степень их абсорбции влияет также способность к электрофильной сольватации:

$$\lg S_M = 4.79 - (0.19 \pm 0.02)E_T + (4.0 \pm 0.9) \times 10^{-3}\delta^2 + (7.1 \pm 2.2) \times 10^{-3} V_M$$

с $R = 0.958$ и $s = \pm 0.101$.

Аналогичным образом могут быть обобщены данные по набуханию при 44 и 60°C (таблица), причем знаки и значимости отдельных членов уравнений для всех трех температур одинаковы, а величины коэффициентов регрессии близки. Здесь мы приведем только упрощенные, трехпараметровые уравнения для 24 растворителей, после исключения отклоняющихся данных. При 44°C:

$$\lg S_M = 0.498 + (3.7 \pm 0.5)f(n^2) - (0.65 \pm 0.18) \times 10^{-3} B - (3.5 \pm 0.3) \times 10^{-3} V_M \quad (5)$$

с $R = 0.969$ и $s = \pm 0.060$.

При 60°C:

$$\lg S_M = 0.342 + (3.8 \pm 0.5)f(n^2) - (0.34 \pm 0.19) \times 10^{-3} B - (3.2 \pm 0.3) \times 10^{-3} V_M \quad (6)$$

с $R = 0.965$ и $s = \pm 0.061$.

Данные [6] по энтальпиям абсорбции ΔH_s также могут быть обобщены подобным образом, однако, с меньшей достоверностью, так как они были получены с низкой степенью точности – по соотношению $\lg S - 1/T$ для всего трех температур. Для всех 29 растворителей $R = 0.895$, однако, после исключения данных для нитробензола, циклогексанона и фторбензола получено уравнение с удовлетворительной степенью корреляции

$$\Delta H_s = 8.18 - (78.8 \pm 9.9)f(n^2) - (2.2 \pm 7.1)f(\epsilon) + (17.6 \pm 5.1) \times 10^{-3} B - (0.15 \pm 0.25)E_T - (49.9 \pm 8.4) \times 10^{-3}\delta^2 - (26.7 \pm 3.7) \times 10^{-3} V_M$$

с $R = 0.962$, $s = \pm 0.707$ и после исключения мало-значимых параметров полярности и электрофильности:

$$\Delta H_s = 3.44 - (71.8 \pm 7.8)f(n^2) - (13.8 \pm 2.5)f(\epsilon) + (41.8 \pm 5.4) \times 10^{-3} B - (41.8 \pm 5.4) \times 10^{-3}\delta^2 - (26.7 \pm 3.7) \times 10^{-3} V_M \quad (7)$$

с $R = 0.960$, $s = \pm 0.729$. Однако дальнейшее исключение любого из членов уравнения приводит к снижению значения R до 0.8–0.9, т.е. реально разрушает корреляцию.

При сравнении полученных уравнений с уравнениями (3) и (4) для $\lg S_M$ отмечаем, что для ΔH_s значимы те же члены $f(n^2)$, B и V_M при определяющем значении последнего; также согласуются и знаки при отдельных членах уравнений – вследствие положительных величин ΔH_s они противоположны. Например, увеличение мольного объема растворителей V_M приводит к затруднению его проникновения в структуру полимера и одновременно к увеличению абсолютного значения энтальпии процесса, т.е. к его эндотермичности.

Проведенное исследование показывает, что хотя, в соответствии с мнением авторов [6], фактором, определяющим проникновение растворителей в структуру каучука, т.е. набухание, является их мольный объем, в системе происходят одновременно сольватационные процессы, влияющие на процесс. Адекватную связь количества абсорбированного растворителя (степени набухания), а также энтальпии абсорбции со свойствами растворителя, можно получить только при учете всех этих эффектов на основании принципа ли-

нейности энергий Гиббса посредством многопараметрических уравнений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hildebrand J.K., Scott R.L. Solubility of Nonelectrolytes. N. Y.: Reinhold Publ., 1950. P. 216.
2. Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1945. V.13. № 6. P. 453.
3. Sanada Y., Honda H. // Bull Chem. Soc. Japan. 1962. V. 35. № 8. P. 1358.
4. Bristow I. M., Watson W.F. // Trans. Faraday Soc. 1958. V. 54. № 11. P. 1731.
5. Jonquieres A., Roizard D., Luchon P.J. // J. Appl. Polymer Sci. 1974. V. 54. № 11. P. 1673.
6. Aminabhavi T.M., Harogoppad S.B., Khinnavar R.S. et al. // JMS-Rev. Macromol.Chem. Phys. 1991. V. 31. № 4. P. 433.
7. Koppel I.A., Palm V.A. // Advances in Linear Free Energies Relationships. L.; N.Y.: Plenum Press, 1972. P. 203–208.
8. Kamlet M.J., Abboud J.L.M., Abraham M. et al. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. № 17. P. 2877.
9. Макитра Р.Г., Васютин Я.М., Пириг Я.Н. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 9. С. 2038.
10. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н. // Укр. хим. журн. 1993. Т. 59. № 10. С. 1111.
11. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н., Васютин Я.М. // Там же. 1995. Т. 61. № 2. С. 64.
12. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н. // Химия твердого топлива. 1993. № 3. С. 14.
13. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н., Кивелюк Р.Б. Важнейшие характеристики растворителей, применяемых в уравнениях ЛСЭ. М., 1986. 34 с. – Деп. в ВИНТИ 29.12. 85. № 628. В86.
14. Quant. Struct. – Act. Relat. 1985. V. 4. P. 29.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО
ВОЛОКНА НА ЕГО АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

© 2002 г. Н. В. Ковалева, А. И. Бавер, И. А. Бардина

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

Поступила в редакцию 18.06.2001 г.

Изучены в области Генри методом газовой хроматографии адсорбционные свойства активированных углеродных волокон из гидратцеллюлозы до и после окисления смесью концентрированных кислот без дополнительного нагрева. В качестве адсорбатов применены C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO_2 , SO_2 , H_2O , $n-C_5H_{12}$, $n-C_6H_{14}$, C_6H_6 , n -спирты ($C_2 - C_4$). Образцы перед газохроматографическими измерениями кондиционировались в колонке хроматографа при 300° в токе гелия. Определены удельные удерживаемые объемы при разных температурах, рассчитаны начальные теплоты адсорбции и вклады в них энергий дисперсионных и специфических взаимодействий. Показано, что на активированных углеродных волокнах также как и на графитированной термической саже на энергию межмолекулярных взаимодействий адсорбат–адсорбент оказывает более сильное влияние геометрия молекул и их поляризуемость, чем электронная конфигурация. Отмечено, что окисление почти не влияет на адсорбцию n -алканов, но приводит к увеличению удельных удерживаемых объемов и начальных теплот адсорбции полярных адсорбатов.

В настоящей работе продолжено исследование влияния химического модифицирования углеродных волокон на адсорбционные свойства. По мере возрастания концентрации функциональных групп на поверхности углеродных волокон увеличивается их способность к специфическому взаимодействию с адсорбатами, молекулы которых обладают благоприятной для таких взаимодействий электронной структурой [1, 2]. Газохроматографическим методом исследовано влияние окисления смесью концентрированных кислот азотной и серной без дополнительного нагрева активированного углеродного волокна из гидратцеллюлозы на адсорбцию различных адсорбатов в области Генри, когда проявляются только взаимодействия адсорбат–адсорбент.

В последнее время метод газовой хроматографии успешно используется для изучения адсорбционных свойств различных адсорбентов в том числе и микропористых при малых степенях заполнения и высоких температурах [3, 4] и в частности и активированных углеродных волокон [5–8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали исходное активированное углеродное волокно (АУВ) и окисленное (АУВ_{окисл.}) активированное волокно из гидратцеллюлозы [8]. Окисление проводили в жидкой среде смесью концентрированных кислот азотной и серной без дополнительного нагрева [8]. С помощью дифференциального титрования по Бему [9] определяли кислородсодержащие функциональные группы. Суммарный

объем пор рассчитываем из изотерм адсорбции пара H_2O при $30^\circ C$ и $p/p_s = 1$. Характеристики адсорбентов приведены в табл. 1.

В качестве адсорбатов использовали вещества, молекулы которых способны только к неспецифическим (дисперсионным) взаимодействиям (C_2H_4 , $n-C_5H_{12}$, $n-C_6H_{14}$) и соединения, молекулы которых способны вступать в специфические взаимодействия с функциональными группами на поверхности АУВ (C_6H_6 , C_2H_2 , C_2H_4 , n -спирты, $(CH_3)_2CO$, CO_2 , H_2S и H_2O).

Газохроматографические исследования выполнены на хроматографе Цвет-И с детектором по теплопроводности (использованы стеклянные колонки 24×0.4 см). Масса волокна в колонке составила: для исходного волокна 0.6692 г, для окисленного – 0.7245 г; скорость газа-носителя (гелия) – 30 мл/мин. Образцы перед измерениями прогревались в токе газа-носителя при $300^\circ C$.

Для всех адсорбатов измерены удельные удерживаемые объемы, $V_{m,1}$, при 10 значениях темпе-

Таблица 1. Характеристика углеродных волокон

Адсорбент	$V_{пор}, \text{см}^3/\text{г}$	c_{NaOH}	$c_{Na_2CO_3}$
АУВ	0.85	19.6	15.2
АУВ _{окисл.}	0.72	124	85.0

Обозначения: c_{NaOH} и $c_{Na_2CO_3}$ – суммарное количество кислородсодержащих групп при адсорбции $NaOH$ и Na_2CO_3 , мг-экв/100 г соответственно.

ратур через каждые 5° в температурном интервале от 150 до 200°C для низкомолекулярных адсорбатов, для остальных – от 200 до 280°C .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В исследованном интервале температур для всех адсорбатов выполняется закон Генри: пики почти симметричны и времена удерживания не зависят от величины пробы. Зависимости $\lg V_{m,1}$ от $1/T$ для всех адсорбатов на исходном и окисленном образцах линейны.

В табл. 2 и 3 приведены коэффициенты корреляции (γ) и коэффициенты линейного уравнения:

$$\lg V_{m,1} = A + B/T,$$

$$A = (\Delta S_1^\circ + R)/(2.3R) \quad \text{и} \quad (1)$$

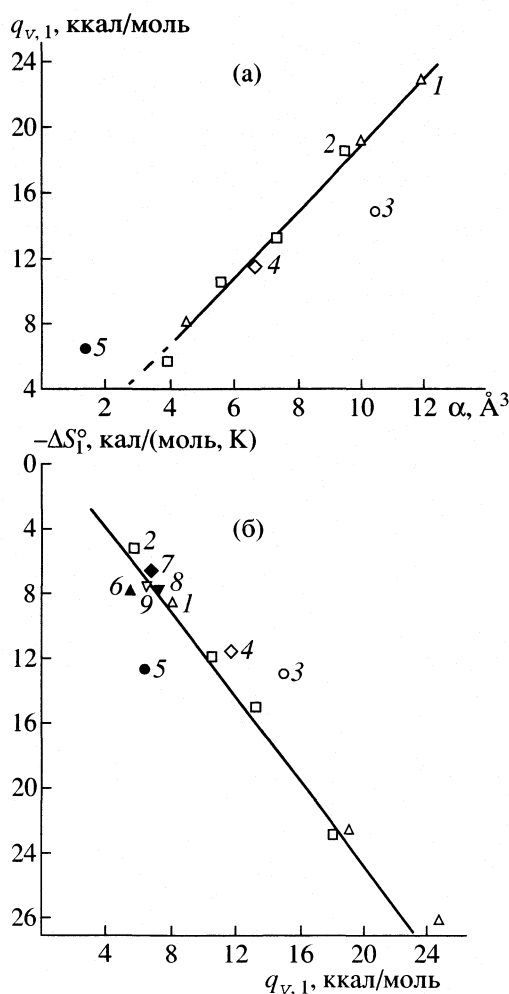
$$B = -\Delta U_1^\circ/(2.3R) = q_{v,1}/(2.3R),$$

ΔS_1° – стандартная энтропия, R – газовая постоянная, $-\Delta U_1^\circ$ – дифференциальное молярное изменение внутренней энергии, $q_{v,1}$ – начальные теплоты адсорбции. Там же приведены вычисленные из них величины $V_{m,1}$ при 20 и 300°C , а также величины $q_{v,1}$ и ΔS_1° .

Начальные теплоты адсорбции для n -углеводородов на исходном образце примерно в два раза выше, чем на графитированной термической саже (ГТС), непористом неспецифическом адсорбенте [10]. Это связано с усилением адсорбционного потенциала в микропорах этого адсорбента, диаметр которых соизмерим с диаметром адсорбированных молекул [4].

Для всех исследованных адсорбатов значения $q_{v,1}$ пропорциональны общей поляризуемости их молекул (α) и величине ΔS_1° (рисунок), что указывает на то, что на энергию межмолекулярных взаимодействий адсорбат–адсорбент на исходном волокне также как и на ГТС [10] оказывает более сильное влияние геометрия молекул и их поляризуемость, чем электронная конфигурация. Из полученных данных следует, что АУВ является адсорбентом с высокоразвитой преимущественно микропористой неспецифической (гидрофобной) поверхностью. Как следует из табл. 1, на поверхности исходного волокна имеются кислородсодержащие группы, но их количество ничтожно.

В табл. 4 сопоставлены адсорбционные характеристики исходного и окисленного образцов. Различия в химии поверхности этих адсорбентов (исходного и окисленного) мало влияет на адсорбционные свойства по отношению к n -алканам, молекулы которых адсорбируются только за счет дисперсионных взаимодействий. Величины $V_{m,1}$ для n -алканов при всех изученных температурах несколько занижены на окисленном образ-



Зависимости $q_{v,1}$ от α (а) и $-\Delta S_1^\circ$ от $q_{v,1}$ (б) на исходном АУВ: 1 – n -алканы, 2 – n -спирты, 3 – C_6H_6 , 4 – $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, 5 – H_2O , 6 – CO_2 , 7 – C_2H_2 , 8 – C_2H_4 , 9 – H_2S .

це, что связано, по-видимому, с уменьшением общего объема пор. Теплоты адсорбции n -алканов также несколько занижены, что указывает на то, что окисленный образец содержит микропоры большего размера, чем исходный, возможно за счет того, что кислородсодержащие группы блокировали входные отверстия в наиболее мелкие поры.

С другой стороны, для веществ, молекулы которых способны вступать в специфические взаимодействия с кислородсодержащими группами, величины $V_{m,1}$ и $q_{v,1}$ на окисленном образце больше, чем на исходном волокне (табл. 2 и 3). Это наиболее отчетливо видно из табл. 4, в которой сопоставлены величины $V_{m,1}$ и $q_{v,1}$ для некоторых адсорбатов на исходном и окисленном образцах. Если на исходном волокне величины $q_{v,1}$ уменьшаются при переходе от C_2H_6 к C_2H_4 и C_2H_2 за счет уменьшения энергии дисперсионного взаимодействия адсорбат–адсорбент, то на окислен-

Таблица 2. Термодинамические характеристики адсорбции в области Генри на исходном АУВ

Адсорбат	γ	$-A$	B	$V_{m,1}$, л/г	$V'_{m,1}$, см ³ /г	$q_{v,1}$, ккал/моль	$-\Delta S_1^\circ$, кал/моль К
H ₂ O	0.9991	2.7485	1412.0	0.12	0.5	6.4	12.6
H ₂ S	0.9990	1.5896	1436.8	2.1	8.2	6.6	7.3
CO ₂	0.9990	1.7170	1206.4	0.25	2.4	5.5	7.8
C ₂ H ₆	0.9993	1.9050	1791.9	11.0	13.7	8.0	8.7
C ₂ H ₄	0.9954	1.6904	1556.5	4.1	10.5	7.1	7.7
C ₂ H ₂	0.9991	1.7057	1445.7	1.6	6.6	6.6	7.8
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0.9994	4.9427	4187	2×10^6	2.3×10^2	19.1	22.6
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	0.9954	5.7350	5000.9	2.2×10^8	1.0×10^3	22.9	26.2
C ₆ H ₆	0.9996	2.9183	3266	1.7×10^5	602	14.9	13.0
(CH ₃) ₂ CO	0.9995	2.5688	2518.2	21.05×10^3	366.9	11.5	11.7
CH ₃ OH	0.9976	1.1507	1240	1.2	10.3	5.7	5.3
C ₂ H ₅ OH	0.9994	2.5972	2296	172.4	26.7	10.5	11.9
<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	0.9970	3.2617	2905.6	4466	64.2	13.3	14.9
<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	0.9990	4.9840	4000	4.6×10^5	99.2	18.3	22.8

Обозначения: A , B – коэффициенты уравнения (1), $V_{m,1}$ и $V'_{m,1}$ – удельные удерживаемые объемы вычисления при 20 и 300 °С соответственно.

Таблица 3. Термодинамические характеристики адсорбции в области Генри на окисленном АУВ

Адсорбат	γ	$-A$	B	$V_{m,1}$, л/г	$V'_{m,1}$, см ³ /г	$q_{v,1}$, ккал/моль	$-\Delta S_1^\circ$, кал/моль К
H ₂ O	0.9986	3.3825	1872	0.99	0.75	8.6	15.5
CO ₂	0.9961	2.4750	1592	0.9	2.0	7.3	11.3
C ₂ H ₆	0.9980	1.8105	1642.4	6.2	11.4	7.5	8.3
C ₂ H ₄	0.9969	1.6180	1506	3.8	11.0	7.0	7.4
C ₂ H ₂	0.9876	2.1428	1631.3	2.6	5.0	7.5	9.8
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0.9987	4.2519	3885.1	1.00×10^6	336	17.8	19.4
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	0.9998	5.1840	4720.0	8.79×10^7	1162	21.6	23.7
C ₆ H ₆	0.9996	2.9766	3344.0	2.69×10^5	720	15.3	13.6
(CH ₃) ₂ O	0.9973	2.6482	2965.8	29.4×10^3	33.6	13.6	11.1
CH ₃ OH	0.9982	2.0315	1673.3	4.7	7.7	7.7	9.3
C ₂ H ₅ OH	0.9990	3.3447	2663.0	550.8	20.0	12.2	15.3
<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	0.9991	3.4047	3326	8.7×10^4	249.9	15.2	15.6
<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	0.9991	5.5217	4320	16.5×10^5	103.9	19.7	25.2

Обозначения см. табл. 2.

ном образце, напротив, наибольшая величина $q_{v,1}$ получена для C₂H₂, а наименьшая – для C₂H₆. Это указывает на взаимодействие π -электронов C₂H₂ и C₂H₄ с кислородсодержащими группами на поверхности окисленного образца (образование π -комплексов). Особенно чувствительны к изменению химии поверхности адсорбаты, для которых характерны небольшие дисперсионные взаимо-

действия адсорбат–адсорбент и значительные специфические, такие как CH₃OH, H₂O, молекулы которых образуют водородные связи с кислородсодержащими группами, являющимися активными центрами по отношению к молекулам этих веществ. Это подтверждают величины отношения окисленных и исходных объемов (K), которые показывают, во сколько раз увеличилась

Таблица 4. Значения $v_{m,1}$, см³/г (150°C), $v_{отн.}$, $q_{v,1}$, ккал/моль, и K на исходном и окисленном (значения в скобках) АУВ

Адсорбат	$V_{m,1}$	$V_{отн.}$	$q_{v,1}$	K
H ₂ O	3.8 (11)	0.02 (0.1)	6.4 (8.6)	5.6
CO ₂	13.6 (19.4)	0.06 (0.17)	5.5 (7.3)	2.8
C ₂ H ₂	51.0 (51.4)	0.24 (0.45)	6.6 (7.5)	1.9
C ₂ H ₄	97.0 (87.0)	0.46 (0.76)	7.1 (7.0)	1.7
C ₂ H ₆	213.0 (155)	1 (1)	8.0 (7.5)	1.0
CH ₃ OH	55.0 (83.0)	0.28 (0.73)	5.4 (7.7)	2.6

специфичность адсорбентов по отношению к данному адсорбату на окисленном образце по сравнению с исходным.

Особенно чувствительны к химии поверхности молекулы H₂O. Величина $q_{v,1}$ для H₂O на исходном образце меньше теплоты конденсации L , равной 8.7 ккал/моль; на окисленном образце она ей почти равна.

Из зависимости $q_{v,1}$ от α определены вклады энергий специфического взаимодействия для полярных адсорбатов (ккал/моль): H₂O – 8.2, CH₃OH – 2.5, C₂H₅OH – 3.6, *n*-C₃H₇OH – 3.0, *n*-C₄H₉OH – 3.1, (CH₃)₂CO – 2.8.

Обращает на себя внимание тот факт, что хотя содержание кислородсодержащих групп при окислении резко увеличилось, величины $V_{m,1}$ полярных адсорбатов на окисленном образце выросли незначительно. Вероятнее всего значительное количество групп $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$ было разрушено при кондиционировании образцов в токе гелия при 300°C, поскольку их разрушение начинается уже с 200°C [11, 12].

В табл. 2 и 3 для всех адсорбатов приведены также величины $V_{m,1}$ при 20°C (объемы до проскока) и $V_{m,1}$ при 300°C (температуре термодесорбции).

Довольно высокие величины $V_{m,1}$ при 20°C для низкомолекулярных соединений, обеспечивающие возможность их концентрирования без проскока, и низкие при 300°C, обеспечивающие полноту их термодесорбции дают основания для использования этих углеродных волокон для концентрирования микропримесей низкомолекулярных соединений при температуре окружающей среды с последующей термодесорбцией для анализа. Если накопление приходится проводить при другой температуре, то $V_{m,1}$ до проскока можно вычислить по (1). По своим адсорбционным свойствам они так же как и исследованные ранее активированные углеродные ленты из гидратцеллюлозы значительно превосходят промышленные активные угли [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бавер А.И., Бардина И.А., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. С. 93.
2. Бармакова Т.В., Белякова Л.Ю., Ковалева Н.В., Киселев А.В. // Коллоид. журн. 1980. Т. 45. С. 20.
3. Jarnie^ê M., Lu X., Madey R. // Carbon. 1990. V. 28. № 5. P. 739.
4. Carrot P.S., Sing K.S.W. // Chromatogr. 1987. V. 406. P. 139.
5. Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Малых О.А., Ковалева Н.В. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 1668.
6. Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Малых О.А., Ковалева Н.В. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1991. Т. 32. С. 230.
7. Горленко Л.Е., Емельянова Г.И., Ковалева Н.В., Лукин В.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 337.
8. Бавер А.И., Ковалева Н.В., Мишина Г.А., Семенова Л.П. // Химические волокна. 1977. № 1. С. 149.
9. Boehm H.P. // Advances in Catalysis. 1964. V. 16. P. 179.
10. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газоадсорбционная хроматография. М., 1967. 256 с.
11. Boehm H.P., Diehl E., Heck W., Sappok R. // Angew. Chem., 1964. V. 76. P. 742.
12. Menendez J.A., Pis J.J. // AFINIDAD LV. 1998. V. 477. P. 315.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183:621.039.534.63:543.544:669.054

**СОРБЦИЯ ПРИМЕСЕЙ ИЗ РАСПЛАВА НАТРИЯ
В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

© 2002 г. Н. Г. Богданович, А. Г. Карабаш, В. С. Копылов, В. П. Емельянов,
В. Д. Шумская, А. Б. Соколов, Е. А. Кочеткова

Государственный научный центр, физико-энергетический институт им. акад. А.И. Лейпунского, Обнинск

E-mail: bogdanovich@indigo.ippe.obninsk.ru

Поступила в редакцию 04.12.2001 г.

Исследована сорбция металлических примесей цезия и кальция из расплава натрия высокотемпературными сорбентами в динамическом режиме при 423–573 К с использованием радионуклидов ^{137}Cs и ^{45}Ca . Методом гамма-сканирования впервые получены профили концентраций (активностей) микрокомпонентов – примесей цезия и кальция по высоте сорбционных колонок для системы твердый сорбент (стационарная фаза) – расплав металлического натрия (подвижная фаза), типичные для фронтальной хроматографии. Установлено влияние температуры сорбции, природы сорбента, размера зерен сорбента, линейной скорости движения натрия через сорбент на количественные характеристики сорбционного извлечения микрокомпонентов из расплава макрокомпонента – натрия. Показана высокая эффективность графита МПГ-6, термообработанных в вакууме алюмогеля АГ-1100 и активированного оксида алюминия для очистки натрия от цезия (коэффициент концентрирования K_k равен 482, 112 и 103, соответственно, при 423 К и скорости движения натрия $V = 1$ см/мин). Отмечена, что для сорбции примеси кальция эффективен термоксид Т-34 ($K_k = 69$ при 573 К и $V = 1$ см/мин).

Использование процессов сорбционного фильтрования – перспективное направление в технологии получения металлов высокой чистоты. Эти процессы являются основой разработанного авторами способа [1] очистки натрия – жидкометаллического теплоносителя ядерных реакторов, концентрирования и анализа содержащихся в нем элементов – примесей и радионуклидов. Они развиваются авторами в широком плане нового направления – жидкометаллической фронтальной хроматографии (ЖМХ) [2]. В практическом опыте металлургии разработаны технологические процессы очистки алюминия [3], магния [4] и их сплавов от крупнодисперсных шлаковых включений (пленок) путем фильтрования расплавов через зернистые фильтры. Эти процессы, основанные на адгезии, широко внедрены в линейное производство. В плане развития ЖМХ разрабатываются научные основы сорбции растворенных примесей и высокодисперсных частиц в расплавах металлов, исследуются ее закономерности, что имеет большое значение для создания новой технологии получения металлов высокой чистоты и высокочувствительных методов их анализа.

Ранее нами были обоснованы требования, которым должны отвечать сорбенты для извлечения примесей из расплава натрия, разработана методика их подготовки [5]. Впервые экспериментально с применением метода радиоактивных индикаторов показано, что в расплаве натрия имеет место явление сорбции растворенных при-

месей неорганическими сорбентами. Подробно изучены закономерности сорбции в статических условиях алюмогелем АГ-1100 примесей олова и сурьмы, имеющих высокую растворимость в натрии и меньшее сродство к кислороду. Для этих примесей исследованы: кинетика сорбции, изотермы сорбции, емкость сорбента, коэффициенты распределения, теплота сорбции [6].

Для очистки расплавов металлов и концентрирования примесей методом сорбционного фильтрования важно исследование процессов сорбции и их закономерностей в динамическом режиме, при котором подвижная фаза – расплав металла, содержащий примеси, непрерывно поступает в хроматографическую колонку и проходит через слой сорбента. Изучение движения концентрационных зон веществ (примесей) в потоке подвижной фазы (расплава натрия) относительно стационарной фазы (высокотемпературных сорбентов), в варианте фронтальной хроматографии – цель настоящей работы. Развитию неэлюэнтных видов хроматографии уделяется большое внимание [7].

Изучение динамики сорбции примесей из расплава натрия выполнено на примере элементов – примесей цезия и кальция. Цезий – продукт деления ядерного горючего реакторов на быстрых нейтронах, в которых используется металлический натрий в качестве теплоносителя. Цезий, проникая в циркуляционный контур, вносит наибольший вклад в общую величину долгоживущей радиоактивности натриевого теплоносителя. Кальций –

один из основных технологических элементов-примесей, присутствующих в техническом натрии (ГОСТ 3273-75), получаемом электролизом расплава $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$. Кальций может образовывать твердофазные отложения в контуре теплоносителя, поэтому его удаление важно для получения натрия реакторной чистоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конструктивная особенность установки, разработанной для исследований процесса сорбции примесей из расплава натрия в динамическом режиме, позволила пропускать подготовленный натрий заданного состава одновременно через несколько колонок с разными сорбентами при одинаковых условиях и проводить все работы в атмосфере очищенного аргона. Принципиальная схема установки и конструкция сорбционной колонки представлены на рис. 1.

Установка включала два герметично закрывающихся бака, изготовленных из нержавеющей стали, снабженных автономными электронагревателями. Первый бак использовали для приготовления натрия заданного состава, во втором размещали с помощью двух дистанционирующих решеток, закрепляемых на трубке для перекачки натрия из бака 1, восемь одинаковых колонок: семь колонок с сорбентами, одна – свидетель без сорбента для заполнения ее приготовленным натрием при тех же условиях, при которых металл пропускали через сорбент. Колонки состояли из двух сваренных между собой тонкостенных трубок длиной по 200 мм и диаметром 7 и 14 мм. Каждую трубку малого диаметра заполняли соответствующим сорбентом, удерживаемым проволоочными проницаемыми пробками. Заваренная сверху трубка большого диаметра служила для сбора прошедшего через сорбент натрия.

В работе использовали металлический натрий, содержащий $\sim 10^{-6}$ мас. % ($\sim 10^7$ Бк/кг) ^{137}Cs и ~ 0.02 мас. % примеси кальция, меченного радионуклидом ^{45}Ca . Получение натрия заданного состава осуществляли путем введения в ~ 700 г очищенного от кислородсодержащих примесей натрия, находящегося в баке 1 установки, лигатуры натрия (~ 100 г), содержащей расчетное количество радионуклидов ^{137}Cs или ^{45}Ca , с последующей его выдержкой при 573 К в течение 6 ч при периодическом барботировании аргона. Лигатуру натрия готовили в отдельной металлической емкости путем выдержки натрия с введенным радионуклидом при температуре до 923 К в течение 6 ч и его быстрого охлаждения до температуры $\sim 20^\circ\text{C}$ (за 1–2 мин) для предотвращения перераспределения примеси и ее высаживания на внутренние поверхности емкости.

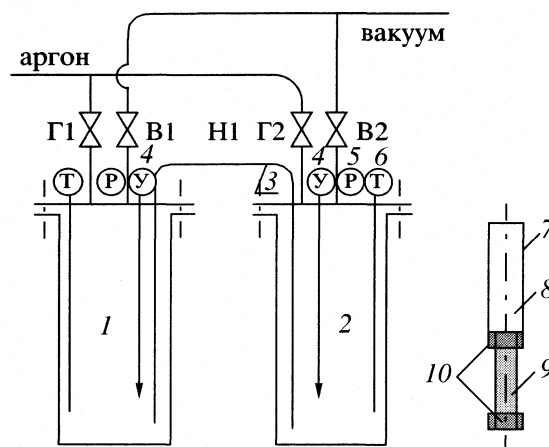


Рис. 1. Схема автоклавной установки для изучения сорбции примесей из расплава натрия в динамических условиях: 1 – бак подготовки натрия, 2 – бак с колонками, 3 – труба для перекачки натрия, 4 – уровень контактный, 5 – мановакуумметр, 6 – термометр, Г, В, Н – запорная арматура, 7 – колонка, 8 – сборник очищенного натрия, 9 – участок с сорбентом, 10 – фильтр из проволоки.

В качестве сорбентов использовали неорганические материалы: алюмогель марки АГ-1100, активированный оксид алюминия, термоксид Т-34 (сорбент на основе диоксида циркония с добавками оксидов алюминия и натрия, изготовленный в СФ НИКИЭТ), фосфат циркония, синтезированный нами по методике [8]. Для сравнения был испытан также пирографит МПГ-6, достаточно исследованный ранее авторами [9, 10] для очистки натрия от цезия в статических и динамических условиях. Сорбенты с размером зерен 0.5–2 мм предварительно обезгаживали и обезвоживали в вакууме при заданных температурах на специальной установке.

Эксперименты выполняли при температуре натрия 423, 523 и 573 К, объемном соотношении натрия и сорбента от 5 : 1 до 15 : 1 и линейной скорости движения натрия через сорбент 0.6, 1.2 и 6.0 м/ч. Пропускание натрия через сорбенты в колонках осуществляли после предварительного вакуумирования установки, нагревания до заданной температуры, путем перекачки рассчитанного объема натрия из бака 1 в бак 2. Для этого подачей аргона создавали требуемый перепад давления между внутренней полостью сорбционных колонок и полостью над натрием снаружи их собственно в баке 2. Скоростью повышения давления в баке 2 регулировали скорость движения натрия через слой сорбента в колонках. Контроль за заполнением колонок вели с помощью контактного уровнемера по снижению уровня натрия в баке 2.

Исследование распределения примесей по высоте слоя сорбентов при их сорбционном концен-

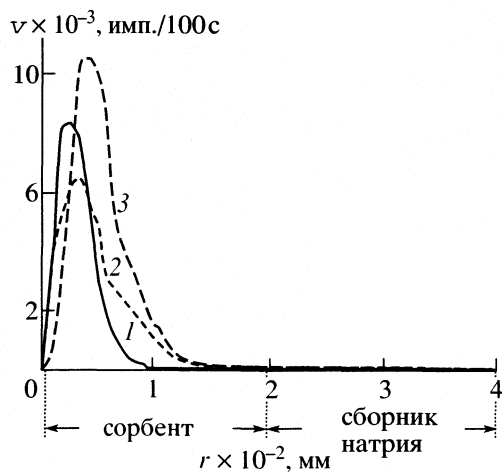


Рис. 2. Сканограммы сорбции ^{137}Cs активированным оксидом алюминия при 423 (1), 523 (2), 573 К (3); r – расстояние от входа в колонку, v – скорость счета. Скорость движения натрия 0.6 м/ч; размер частиц сорбента 0.5 мм.

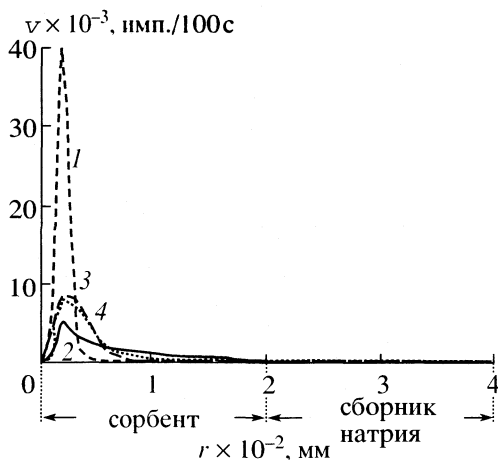


Рис. 3. Сканограммы сорбции ^{137}Cs сорбентами: графитом МПГ-6 (1), термоксидом Т-34 (2), алюмогелем АГ-1100 (3), активированным оксидом алюминия (4). Температура 423 К (для графита 523 К), размер частиц сорбента 0.5 мм (термоксида Т-34 – 1–2 мм). Обозначения см. рис. 2.

трировании из расплава натрия проводили двумя способами. Сначала изучали распределение примеси ^{137}Cs по высоте сорбционных колонок методом гамма-сканирования без разрушения колонок с шагом 4 мм в фильтрующем участке и с шагом 10 мм в сборнике очищенного натрия. Использовали блок детектирования БДБСЗ-1еМ (с фотумножителем ФЭУ-82 и детектором NaI(Tl) 63×63 мм), коллиматор специальной конструкции и пересчетный прибор ПСО2-4. Затем разрезали колонки с сорбентами и натрием на определенные части и растворяли натрий в спирте. В полученных растворах определяли содержание радио-

нуклидов ^{137}Cs и ^{45}Ca радиометрическим методом, а суммарное содержание примеси кальция – комплексонометрическим титрованием. Для регистрации β -излучения ^{45}Ca применяли скинтилляционную пластмассу размером 63×16 мм. Оба способа измерения дали согласованные результаты.

По полученным сканограммам и известным значениям использованных масс натрия, сорбента, измеренным активностям примесей ^{137}Cs и ^{45}Ca в колонках, масс отобранных проб натрия, объемов полученных растворов, их концентрации и активности рассчитывали основные количественные характеристики процесса сорбции примесей цезия и кальция из расплава натрия.

Таким образом, получены параметры процесса сорбционного фильтрования расплава металла в динамических условиях, в режиме фронтальной хроматографии: коэффициент концентрирования примеси $K_k = A_c/A_{\text{Na}}$; коэффициент поглощательного действия слоя сорбента (время насыщения слоя сорбента высотой 1 м) $K_{\text{нд}} = S\rho_n K_k/G$, ч/м; высота работающего слоя сорбента $H_{\text{ф}}$, где A_c – максимальная удельная активность сорбента в слое, соответствующем максимуму на сканограммах, A_{Na} – удельная активность исходного натрия, S – площадь сечения колонки, м^2 ; ρ_n – насыпная плотность сорбента, $\text{кг}/\text{м}^3$, G – расход натрия при прохождении через сорбент, $\text{кг}/\text{ч}$. Во фронтальном варианте хроматографии при оптимальных параметрах сорбции, когда активность натрия в слое сорбента с максимальной активностью A_c практически равна A_{Na} , коэффициент концентрирования примеси K_k близок к величине коэффициента распределения K_p .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2–5 представлены графики распределения активности ^{137}Cs и ^{45}Ca в слоях сорбентов и натрия (после фильтрования через сорбент) по высоте колонок. Полученные сканограммы – профили активностей примесей ^{137}Cs и ^{45}Ca по высоте колонок для системы расплав металлического натрия – сорбент соответствуют характеру распределения удерживаемых в сорбенте примесей при фронтальном варианте хроматографии. Сканограммы имеют три участка, характерных для каждого сорбента при всех изученных условиях: узкий или расширенный участок с максимумом активности (концентрации) удержанной примеси, переходящий в плато по мере насыщения сорбента, нисходящий участок работающего слоя сорбента высотой $H_{\text{ф}}$, соответствующий распределению примеси во фронте ее движения, и линию фронта сорбции – участок, в котором активность (концентрация) примеси ниже предела обнаружения. Наличие начальных восходящих участков сканограмм связано, по-видимому, с уменьшенной

насыпной плотностью сорбента у входа в колонку, где была расположена проволочная пробка.

Получены значения основных количественных характеристик сорбции примесей цезия и кальция (табл. 1–3): коэффициентов концентрирования и поглотительного действия слоя сорбента, высоты работающего слоя сорбента. Анализ этих данных и сканограмм (рис. 2–4) показывает влияние на характер и эффективность удерживания примесей: температуры, природы сорбента, размера его частиц, линейной скорости движения расплава натрия через сорбент, количества пропущенного через сорбент натрия. Подобные зависимости сорбции свойственны и для таких хорошо изученных сред, как водные и органические [11].

Сопоставление сканограмм сорбции ^{137}Cs одними и теми же сорбентами при температурах натрия 423, 523 и 573 К (рис. 2), соответствующих коэффициентов концентрирования (табл. 1) и поглотительного действия сорбентов (табл. 3) показывает, что в изученных условиях для всех сорбентов процесс сорбции протекает с повышенной эффективностью при 423 К, при этом достигается значительное насыщение сорбента цезием. При повышении температуры до 523 К содержа-

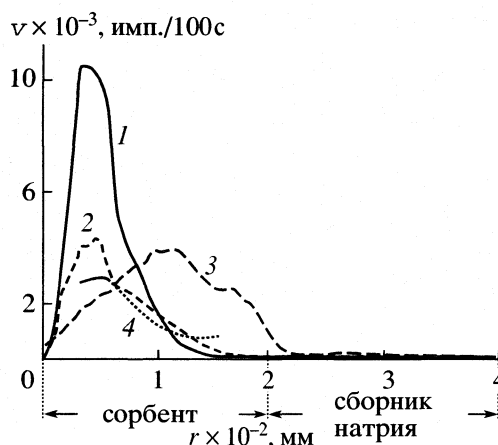


Рис. 4. Сканограммы сорбции ^{137}Cs активированным оксидом алюминия с размером частиц 0.5 мм (1 и 3), 1.0 мм (2) при скорости движения натрия 0.6 м/ч (1 и 2) и 6.0 м/ч (3) и термоксидом Т-34 (4) при 573 К.

ние цезия в сорбенте уменьшается, K_k при этом снижается в ~1.3 раза, что обычно характерно для физической адсорбции. При дальнейшем повышении температуры натрия до 573 К наблюдает-

Таблица 1. Коэффициент концентрирования примесей цезия и кальция (в скобках) в системе расплав натрия (подвижная фаза) – сорбент (стационарная фаза)

Сорбент	l , мм	423 К	523 К	573 К	573 К	573 К
		$V = 0.6$ м/ч			$V = 6$ м/ч	$V = 1.2$ м/ч*
I	0.5	112	87	187	27	49
	1.0	–	73	115	–	–
II	0.5	103	84	143	23	39
	1.0	–	59	70	–	–
III	0.5	–	144	252	–	457
	1.0	482	106	144	–	–
IV	1–2	17.6	–	–	6	–
		–	–	(69)	–	–

Обозначения: I – алюмогель АГ-1100, II – оксид алюминия активированный, III – графит МПГ-6, IV – термоксид Т-34, l – размер частиц сорбента, V – скорость движения натрия. Соотношение объемов натрия и сорбента во всех опытах 5 : 1, в опыте* 15 : 1.

Таблица 2. Высота работающего слоя сорбента в системе расплав натрия – сорбент (см)

Сорбент	l , мм	423 К	523 К	573 К	573 К	573 К
		$V = 0.6$ м/ч			$V = 6$ м/ч	$V = 1.2$ м/ч*
I	0.5	9.8	11.2	9.0	13.4	–
	1.0	–	11.8	9.2	–	–
II	0.5	7.2	11.4	11.0	9.2	–
	1.0	–	13.0	11.5	–	–
III	0.5	–	4.5	2.8	–	4.5
	1.0	4.5	7.0	3.6	–	–
IV	1–2	18.0	14.2	–	–	–
		–	–	(7.0)	–	–

Примечание. Значение в скобках соответствует примеси кальция, в остальных случаях примесь – ^{137}Cs . Обозначения см. табл. 1.

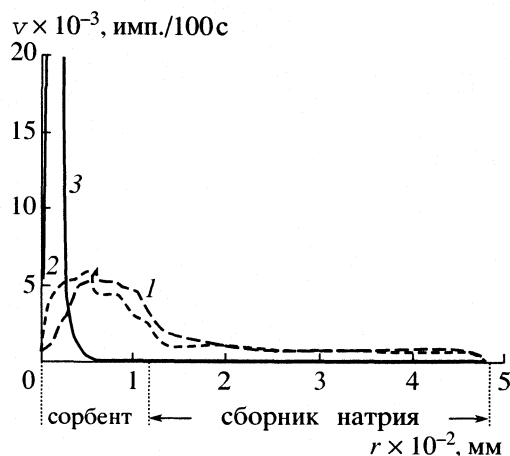


Рис. 5. Сканогаммы сорбции ^{137}Cs сорбентами: алюмогелем АГ-1100 (1), активированным оксидом алюминия (2), графитом МПГ-6 (3) при увеличенном в 3 раза соотношении объемов натрия и сорбента. Температура 573 К, скорость движения натрия 1.2 м/ч, размер частиц сорбента 0.5 мм.

ся увеличение сорбции цезия (K_k увеличивается в 1.5–2 раза), что присуще хемосорбции. Подобная закономерность наблюдалась нами ранее при сорбции примеси олова из расплава натрия в статических условиях [6]. Сравнение коэффициентов поглощательного действия слоя сорбента (табл. 3) также показывает, что эти величины выше в 1.5–2 раза при 573 К.

Для графита МПГ-6 результаты предварительных динамических испытаний эффективности сорбции ^{137}Cs согласуются с данными [10], в которой максимальное значение K_k получено при 473 К (ниже этой температуры исследования авторами [10] не проводились).

На рис. 3 приведены графики распределения примеси ^{137}Cs в сорбентах по высоте сорбционных колонок, из которых видно, что алюмогель АГ-1100 и активированный оксид алюминия име-

ют в изученных условиях достаточно высокие значения коэффициентов концентрирования ($K_k = 140\text{--}190$ при 573 К) и поглощательного действия слоя сорбента ($K_{\text{пл}} = 0.9\text{--}1.5$ ч/м). Повышение эффективности сорбции примесей цезия и кальция термоксидом Т-34, по-видимому, может быть достигнуто при оптимизации условий проведения процесса (геометрические размеры сорбционной колонки, скорость движения натрия через сорбент, температура). Наилучшей сорбционной активностью по отношению к цезию в изученных условиях обладает графит МПГ-6: у него наименьшая высота работающего слоя (табл. 2), наибольшая удельная активность примеси в слое, соответствующем пику активности на сканогаммах (значения K_k и $K_{\text{пл}}$ составляют 480 и 6.2 ч/м соответственно при 423 К).

Сопоставление результатов исследований сорбции ^{137}Cs сорбентами с размером частиц 0.5 и 1.0 мм (рис. 4, табл. 1, 3) показывает заметное повышение эффективности сорбции (~ в 1.5 раза) при использовании частиц размером 0.5 мм. Это может быть связано с увеличением площади поверхности более мелкой фракции сорбента, способствующей снижению стеночного эффекта, как это рекомендуется в классической газовой хроматографии. Подобные зависимости были получены для всех изученных сорбентов в области температур 423–573 К и линейной скорости движения натрия 0.6 м/ч. Для термоксида Т-34 такие пропорции в эксперименте не были соблюдены, что могло привести к снижению эффективности сорбции примесей цезия и кальция.

При повышении линейной скорости движения натрия через сорбент от 0.6 до 6 м/ч происходит расширение участка слоя сорбента с наиболее высоким уровнем активности примеси ^{137}Cs и появление плато на сканогамме (рис. 4). В результате значительно понижаются удельная активность сорбента в обогащенном по ^{137}Cs слое и, соответственно, коэффициенты концентрирования

Таблица 3. Коэффициент поглощательного действия слоя сорбента в системе расплав натрия–сорбент (ч/м)

Сорбент	l, мм	423 К	523 К	573 К	573 К	573 К
		V = 0.6 м/ч			V = 6 м/ч	V = 1.2 м/ч*
I	0.5	0.89	0.70	1.50	0.02	0.12
	1.0	–	0.60	0.92	–	–
II	0.5	0.62	0.51	0.88	0.002	0.12
	1.0	–	0.36	0.43	–	–
III	0.5	–	1.86	3.25	–	2.94
	1.0	6.24	1.37	1.86	–	–
IV	1–2	0.22	–	–	–	–
		–	–	(0.88)	–	–

Обозначения см. табл. 1 и 2.

и поглотительного действия слоя сорбентов алюмогеля АГ-1100 и активированного оксида алюминия. Повышенная скорость движения расплава натрия через сорбент приводит к более равномерному распределению ^{137}Cs по высоте слоя сорбента. Этот эффект может быть связан с превышением линейной скорости движения натрия через сорбент над скоростью сорбции. В данных условиях возможный уровень насыщения слоя сорбента радионуклидом ^{137}Cs не был достигнут. Подобные закономерности наблюдаются в классической фронтальной хроматографии [11].

Увеличение объемного соотношения пропущенного через колонку натрия и сорбента от 5 : 1 в предыдущих экспериментах до 15 : 1 при одновременном повышении скорости движения натрия через сорбент в 2 раза (от 0.6 до 1.2 м/ч) привело к аналогичным изменениям характера сканогрaмм (рис. 5): отсутствует резко выраженный пик при использовании алюмогеля АГ-1100 и активированного оксида алюминия, примесь цезия равномерно распределена практически по всей высоте сорбента в колонке (плато на сканогрaммах), часть примеси цезия была вынесена в сборник очищенного натрия. Такие результаты свидетельствуют о насыщении указанных сорбентов в этом опыте. Однако пониженные значения K_k , $K_{нд}$ и удельной активности сорбентов указывают на отсутствие сорбционного равновесия и в этом опыте, видимо, в связи с той же вышеуказанной причиной: скорость сорбции цезия на алюмогеле АГ-1100 и активированном оксиде алюминия ниже скорости движения натрия с примесями через эти сорбенты (1.2 м/ч).

Для графита МПГ-6 в этом эксперименте наблюдается увеличение K_k (от 252 до 457) и лишь некоторое расширение пика сорбции ^{137}Cs на сканогрaмме по сравнению с опытом в близких условиях (573 К и 0.6 м/ч) при пониженном объемном соотношении натрия и сорбента (5 : 1), что свидетельствует об отсутствии насыщения графита относительно примеси ^{137}Cs в изученных условиях.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволили выявить на примере цезия и кальция основные закономерности сорбции примесей в расплаве натрия специально подготовленными высокотемпературными сорбентами

в динамических условиях, в режиме фронтальной хроматографии. Установлено, что закономерности сорбции примесей в водных и других молекулярных и молекулярно-ионных средах характерны и для сорбции растворенных примесей в жидком натрии, имеющем структуру ионно-электронного расплава. На примере натрия сформулированы принципиальные основы высокой очистки жидких металлов и концентрирования примесей на сорбентах методом фронтальной жидкометаллической хроматографии.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-96012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карабаи А.Г., Копылов В.С., Иванова Г.В. и др. Способ очистки щелочных жидкометаллических теплоносителей ядерных реакторов: А.с. № 451128 СССР //Б.И. 1974. № 43. МКИ 21С 17/02.
2. Карабаи А.Г., Богданович Н.Г., Копылов В.С. и др. // Реф. докл. и сообщ. XII Менделеевского съезда по общ. и прикладной химии. Баку, 21–26 сентября 1981 г. М.: Наука, 1981. Сб. № 1. С. 58.
3. Курдюмов А.В., Инкин С.В., Чулков В.С., Графас Н.И. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов. М.: Металлургия, 1980. 196 с.
4. Легирование и обработка легких сплавов. АН СССР, ИМЕТ, ВИЛС. М.: Наука, 1981. 216 с.
5. Карабаи А.Г., Богданович Н.Г., Копылов В.С. и др. // Высокочистые вещества. 1990. № 1. С. 44.
6. Карабаи А.Г., Богданович Н.Г., Соколов А.Б. и др. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 6. С. 1481.
7. Березкин В.Г. // Журн. российского хим. общества им. Д.И. Менделеева. 2000. Т. XLIV. № 3. С. 115.
8. Савельева В.И., Минаев В.А. Получение сорбента на основе фосфата циркония // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. М.: Изд-во МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1982. Вып. 43. С. 82.
9. Вайзер В.И., Ефимов И.А., Коновалов Э.Е. и др. // Атомная энергия. 1983. Т. 54. Вып. 3. С. 215.
10. Krasnoyrov N.V., Polykov V.I., Sobolev A.M., Yakshin E.K. // 3rd Int. Conf. On Liquid Metal Engineering and Technology. Oxford, England, 9–13 April 1984. L.: Ed. BNES, 1984. P. 185.
11. Жидкостная колоночная хроматография / Под ред. З. Дейла и др. М.: Мир, 1978. Т. 1–3.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.182.12

**ОСОБЕННОСТИ ОБМЕНА $H^+ - Cu^{2+}$
НА ЭЛЕКТРОНОКАТИОНООБМЕННИКЕ
С УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ МЕДЬЮ**

© 2002 г. Т. А. Кравченко, Е. В. Золотухина, В. А. Крысанов

*Воронежский государственный университет
E-mail: chfh178@chem.vsu.ru; E-mail: sl@l47.chem.vsu.ru*

Поступила в редакцию 08.01.2002 г.

Исследовано равновесие обмена $H^+ - Cu^{2+}$ в системах, состоящих из медьсодержащего электронокаатионообменника ЭИ-21-75, его полимерной основы (катионообменника КУ-23) и растворов сульфата меди. Показано, что равновесие обеспечивается эквивалентным и сверхэквивалентным механизмами поступления ионов в поры ионообменного материала. Установлено, что для области ионного обмена рассчитанные значения константы равновесия на электронокаатионообменнике ниже, чем на катионообменнике, вследствие ограничения процесса ионного обмена. Сделан вывод, что ультрадисперсная медь в электронокаатионообменнике создает стерические затруднения и является внутренним источником ионов меди за счет ее ионизации под действием растворенного кислорода.

В настоящее время вызывают интерес металл-полимерные системы, в которых металлический компонент и одноименные ионы металла играют роль окислительно-восстановительной пары [1, 2]. Определенное внимание уделяется материалам, состоящим из металла и ионообменника, так называемым металлсодержащим электроноионообменникам (ЭИ), или редокситам [3]. Это связано прежде всего с высокой химической активностью дисперсного металла на поверхности и в порах ионообменного носителя, а также с электронной и ионной проводимостью. Ранее [4] были сделаны приближенные оценки влияния на электродный потенциал ЭИ дисперсного состояния металла и ионообменных свойств полимерного носителя. В основу расчета был положен математический аппарат ионного обмена, примененный ко всей довольно широкой области концентраций раствора. В настоящей работе дано более строгое термодинамическое описание системы с разделением областей ионного обмена и сверхэквивалентной сорбции. В связи с этим цель настоящей работы состояла в исследовании равновесия обмена $H^+ - Cu^{2+}$ на электронокаатионообменнике, содержащем ультрадисперсную медь, его основе (катионообменнике) и расчете равновесных характеристик обмена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты эксперимента – зернистый макропористый медьсодержащий электронокаатионообменник ЭИ-21-75 и катионообменник КУ-23, находящиеся в H^+ -форме [5]. Емкость по металлической меди и ионам водорода составляла 10.8 и

1.35 мг-экв/см³ реального гранульного объема соответственно. Размер зерен составлял 0.5–2 мм, размер частиц меди в поровом пространстве 20–500 нм. Также проводили исследования на дисперсной меди, свободной от ионообменного носителя, с размером частиц 10–15 мкм. Непосредственно перед опытом дисперсную медь в электронокаатионообменнике и в свободном состоянии подвергали восстановлению дитионитом натрия и отмывке обескислороженной водой, а во время проведения опыта через растворы барботировали аргон для удаления следов кислорода. Содержание кислорода в аргоне не превышало 0.0007%. С целью повышения чистоты проведения эксперимента аргон подвергали дополнительной очистке путем пропускания его через электроноионообменный фильтр.

Исследования проводили в растворах сульфата меди (II) в интервале концентраций 0.001–1.0 М при 298 ± 0.5 К. Изотермы сорбции ионов меди снимали статическим методом [6]. Для этого 2 см³ исследуемого материала приводили во взаимодействие с 50 см³ раствора сульфата меди (II) в течение 3 суток. Контроль за содержанием в растворе ионов меди осуществляли методами иодометрии и фотоколориметрии, а ионов водорода – методом кислотно-основного титрования. Количество сорбированных ионов определяли по их убыли в растворе. Набухаемость ионообменника определяли по методике, описанной в [7]. Ионообменник после контакта с растворами сульфата меди и дистиллированной водой высушивали при 340–350 К, доводя до постоянной массы. По разности массы до и после высушивания определяли ко-

личество воды, поглощенной ионообменником. Погрешность опытов не превышала 7–10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Изотермы обмена $H^+ - Cu^{2+}$, полученные при исследовании ионообменного равновесия на медьсодержащем электронокаатионообменнике ЭИ-21-75 и катионообменнике КУ-23 в H^+ -формах из растворов 0.001–1.0 М $CuSO_4$, представлены на рис. 1. Видно, что оба сорбента предпочтительно поглощают двухзарядные ионы меди и преобладает сверхэквивалентная сорбция. Необменное поглощение имеет место уже в довольно разбавленных растворах. Наряду с этими общими закономерностями наблюдаются и различия. Поглощение ионов Cu^{2+} и выделение ионов H^+ на ЭИ происходит менее полно. Присутствие дисперсной меди в порах ионообменного носителя влияет на изотермы сорбции и десорбции ионов. Они более плавно изменяются с концентрацией электролита (рис. 2а). В связи с низкой степенью сорбции ионов меди и в особенности десорбции ионов водорода суммарное содержание ионов во внутреннем растворе ЭИ выше ионообменной емкости, начиная уже с самых малых исследованных концентраций (рис. 2б).

Содержание сверхэквивалентно поглощенного электролита оценивали по концентрации ионов SO_4^{2-} , используя опытные данные по обмену ионов меди и водорода и уравнения зарядового баланса

$$z_1 c_1 + z_2 c_2 = z_3 c_3,$$

$$z_1 \bar{c}_1 + z_1 \bar{c}_2 = z_3 \bar{c}_3 + \varepsilon,$$

в которых c_i – равновесная концентрация ионов в растворе (моль/л), \bar{c}_i – концентрация ионов в ионообменнике (ммоль/см³), ε – ионообменная емкость (мг-экв/см³ ионообменника), z_i – заряд ионов, $i = 1, 2$ и 3 для Cu^{2+} , H^+ и SO_4^{2-} соответственно. Для всех расчетов использовали графические зависимости изотерм сорбции, полученные методом интерполяции степенной функции вида $a(x^b)$ из экспериментальных данных. Как следует из табл. 1, в разбавленных растворах с концентрацией не более 0.03 М содержание коионов SO_4^{2-} не превышает 8%, и вкладом сверхэквивалентной сорбции можно пренебречь.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В области концентраций исходного раствора (0.001–0.03 М), где преобладает механизм ионного обмена, был проведен расчет константы равновесия исследуемого процесса

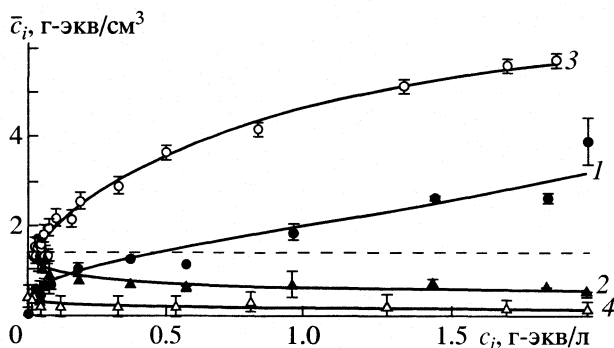
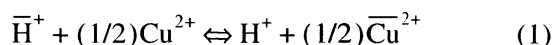


Рис. 1. Изотермы обмена $H^+ - Cu^{2+}$ на медьсодержащем электронокаатионообменнике ЭИ-21-75 (1, 2) и катионообменнике КУ-23 (3, 4) в H^+ -формах в растворах $CuSO_4$ концентрацией от 0.001 – 1.00 М. Сорбирующиеся ионы: 1, 3 – Cu^{2+} ; 2, 4 – H^+ ; c_i – равновесная концентрация ионов в растворе, \bar{c}_i – концентрация сорбированных ионов. Пунктиром обозначена ионообменная емкость по водороду.

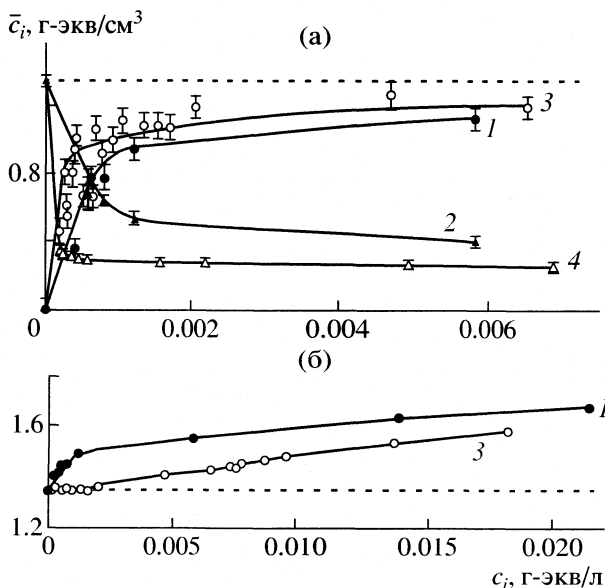


Рис. 2. Изотермы обмена $H^+ - Cu^{2+}$ на медьсодержащем электронокаатионообменнике ЭИ-21-75 (1, 2) и катионообменнике КУ-23 (3, 4) в H^+ -формах в разбавленных растворах $CuSO_4$. Сорбирующиеся ионы: 1, 3 – Cu^{2+} ; 2, 4 – H^+ ; c_i – равновесная концентрация ионов в растворе, а – концентрация сорбированных ионов \bar{c}_i , б – суммарная концентрация сорбированных ионов \bar{c} . Пунктиром обозначена ионообменная емкость по водороду.

по активности ионов во внешнем и внутреннем растворах. Коэффициенты активности ионов во внешнем растворе определяли по уравнению

$$\lg f_i = -z_i^2 A I^{1/2} / (1 + B a I^{1/2}),$$

Таблица 1. Концентрации ионов в разбавленных растворах сульфата меди (II) до и после контакта с медьсодержащим электрокатионообменником ЭИ-21-75 и катионообменником КУ-23 в H⁺-формах

c_0	c_1	\bar{c}_1	c_2	\bar{c}_2	c_3	\bar{c}_3	$z, \bar{c}_3, \%$
ЭИ-21-75							
0.0049	0.0002	0.1751	0.0080	1.0527	0.0055	0.0250	3.56
0.0075	0.0004	0.2636	0.0124	0.8929	0.0080	0.0285	4.01
0.0094	0.0004	0.3341	0.0154	0.7859	0.0093	0.0382	5.25
0.0109	0.0003	0.3891	0.0184	0.6716	0.0095	0.0410	5.66
0.0134	0.0006	0.4719	0.0221	0.5405	0.0100	0.0429	5.78
0.0182	0.0029	0.5638	0.0256	0.4109	0.0103	0.0474	6.16
0.0245	0.0069	0.6445	0.0262	0.3864	0.0103	0.0545	6.51
0.0273	0.0107	0.5962	0.0274	0.3414	0.0108	0.0590	7.69
КУ-23							
0.0009	0.0002	0.3846	0.0282	0.3516	0.0128	0.0000	0.00
0.0075	0.0002	0.3938	0.0282	0.3181	0.0132	0.0000	0.00
0.0086	0.0002	0.4077	0.0284	0.3133	0.0138	0.0000	0.00
0.0091	0.0003	0.4131	0.0287	0.3000	0.0140	0.0000	0.00
0.0095	0.0004	0.4152	0.0288	0.2965	0.0143	0.0000	0.00
0.0123	0.0006	0.4330	0.0289	0.2934	0.0147	0.0000	0.00
0.0154	0.0007	0.4845	0.0292	0.2919	0.0150	0.0000	0.00
0.0196	0.0023	0.5726	0.0298	0.2922	0.0154	0.0095	0.69
0.0160	0.0038	0.5807	0.0313	0.2896	0.0172	0.0293	2.08
0.0216	0.0045	0.5938	0.0314	0.2883	0.0183	0.0370	2.60
0.0190	0.0048	0.5998	0.0315	0.2859	0.0188	0.0415	2.89
0.0236	0.0065	0.6054	0.0316	0.2828	0.0189	0.0431	3.00
0.0266	0.0122	0.6397	0.0319	0.2698	0.0190	0.0445	3.09
0.0270	0.0127	0.6402	0.0321	0.2597	0.0196	0.0522	3.59

Обозначения: c_0 – исходная концентрация CuSO₄, М; c_i – равновесная концентрация ионов в растворе, М; \bar{c}_i – концентрация ионов в сорбенте, ммоль/см³; $i = 1, 2$ и 3 для Cu²⁺, H⁺ и SO₄²⁻ соответственно.

в котором f_i – коэффициент активности i -го иона; z_i – степень окисления i -го иона; $A = 0.509$; I – ионная сила раствора; $B = 50.3(\epsilon T)^{-1/2}$ (для водного раствора $B = 0.328$ при 298 К); расстояние наибольшего сближения $a = 4, 6$ и 9 для ионов SO₄²⁻, Cu²⁺ и H⁺ соответственно [8]. По коэффициентам активности отдельных ионов рассчитывали их активность. Результаты приведены в табл. 2.

При нахождении активности ионов в поровом растворе использовали неосмотический подход, согласно которому активность растворителя в растворе принимается близкой активности растворителя в ионообменнике. Этот подход в исследуемых системах подтверждается экспериментально. Исследование набухаемости макропористого катионообменника показало, что ее величина составила ~70% в 0.01–0.03 М растворах CuSO₄.

В рамках теории ионного обмена [9] проводили расчет коэффициентов активности ионов во внутреннем растворе полимеров по уравнениям

$$\begin{aligned} \ln \bar{f}_1 - \ln \bar{f}_{0,1} &= -z_1 \bar{x}_2 \ln K_{\text{H}}^{\text{Cu}}(\bar{c}, a) + \\ &+ z_1 \int_{\bar{x}_1}^1 \ln K_{\text{H}}^{\text{Cu}}(\bar{c}, a) d\bar{x}_1 + z_1 \int_{\bar{c}_0}^{\bar{c}_{0,1}} \frac{d\bar{c}_0}{2\bar{c}_1 + \bar{c}_2}, \\ \ln \bar{f}_2 - \ln \bar{f}_{0,2} &= z_2 \bar{x}_1 \ln K_{\text{H}}^{\text{Cu}}(\bar{c}, a) + \\ &+ z_2 \int_0^{\bar{x}_1} \ln K_{\text{H}}^{\text{Cu}}(\bar{c}, a) d\bar{x}_1 - z_2 \int_{\bar{c}_{0,2}}^{\bar{c}_0} \frac{d\bar{c}_0}{2\bar{c}_1 + \bar{c}_2}, \end{aligned}$$

где один из пределов интегрирования отвечает $\ln f_{0,i}$ моноионной форме ($\bar{x}_i = 1$), $z_1 = 2$, $z_2 = 1$ – за-

Таблица 2. Коэффициенты активности f_i , активности a_i ионов в растворе после установления равновесия электрокатионообменника КУ-23 в H^+ -формах с разбавленными растворами $CuSO_4$

c_0, M	f_i			a_i		
	Cu^{2+}	H^+	SO_4^{2-}	Cu^{2+}	H^+	SO_4^{2-}
ЭИ-21-75						
0.0049	0.6480	0.9054	0.6301	0.0001	0.0072	0.0026
0.0075	0.5978	0.8904	0.5744	0.0001	0.0110	0.0037
0.0094	0.5717	0.8824	0.5453	0.0002	0.0136	0.0044
0.0109	0.5508	0.8759	0.5217	0.0002	0.0161	0.0050
0.0134	0.5248	0.8677	0.4923	0.0003	0.0192	0.0057
0.0182	0.4829	0.8577	0.4446	0.0014	0.0219	0.0070
0.0245	0.4477	0.8421	0.4044	0.0031	0.0221	0.0081
0.0273	0.4211	0.8328	0.3738	0.0045	0.0228	0.0091
КУ-23						
0.0009	0.5152	0.8646	0.4814	0.0001	0.0219	0.0061
0.0075	0.5108	0.8631	0.4764	0.0001	0.0225	0.0063
0.0086	0.5056	0.8614	0.4704	0.0002	0.0232	0.0065
0.0091	0.5028	0.8605	0.4673	0.0002	0.0235	0.0066
0.0095	0.5001	0.8597	0.4643	0.0002	0.0238	0.0066
0.0123	0.4963	0.8584	0.4599	0.0003	0.0241	0.0068
0.0154	0.4937	0.8575	0.4570	0.0004	0.0243	0.0068
0.0196	0.4901	0.8564	0.4529	0.0005	0.0246	0.0070
0.0160	0.4740	0.8510	0.4344	0.0011	0.0252	0.0075
0.0216	0.4646	0.8478	0.4237	0.0015	0.0255	0.0077
0.0190	0.4607	0.8465	0.4193	0.0017	0.0255	0.0079
0.0236	0.4598	0.8462	0.4182	0.0017	0.0255	0.0079
0.0266	0.4590	0.8459	0.4174	0.0018	0.0256	0.0079
0.0270	0.4547	0.8445	0.4124	0.0020	0.0256	0.0081

ряды Cu^{2+} и H^+ соответственно, \bar{x}_1 и \bar{x}_2 – степени обмена (эквивалентные доли) Cu^{2+} и H^+ ; \bar{c}_1 , \bar{c}_2 и \bar{c}_0 , – соответственно концентрация Cu^{2+} , H^+ и их общее содержание в ионообменном носителе $\bar{c}_0 = \bar{c}_{Cu^{2+}} + \bar{c}_{H^+}$ (ммоль/см³), $K_H^{Cu}(\bar{c}, a)$ – кажущаяся константа ионообменного процесса

$$K_H^{Cu}(\bar{c}, a) = \bar{c}_1^{1/2} a_2 / \bar{c}_2 a_1^{1/2}. \quad (2)$$

Для области низких степеней обмена обнаруживается не свойственное подобным ионообменным системам возрастание кажущейся константы равновесия $K_H^{Cu}(\bar{c}, a)$ (рис. 3) по мере увеличения \bar{x}_1 , что дает основание предполагать протекание не только ионообменных процессов, но и процессов, связанных с наличием дисперсного металлического компонента. В области высоких степеней

заполнения зависимости $\ln K_H^{Cu}(\bar{c}, a) - \bar{x}_1$ для ионо- и электроноинообменников аналогичны и характерны для обмена $H^+ - Me^{z+}$ на сильноокислотных катионообменниках [9]. В таком случае расчет константы ионообменного равновесия, выраженной через активности ионов,

$$K_H^{Cu}(a) = \bar{a}_1^{1/2} a_2 / a_1^{1/2} \bar{a}_2 \quad (3)$$

осуществлялся в предположении, что все ионы Cu^{2+} и H^+ , находящиеся в твердой фазе, участвуют в равновесии (1). Как видно из табл. 3, значения эффективной константы равновесия практически одинаковы при всех выбранных концентрациях электролита. Наличие дисперсной меди приводит к ограничению процесса ионного обмена за счет снижения активности ионов меди и роста активности ионов водорода. В результате эффективная константа равновесия имеет более низкие значения.

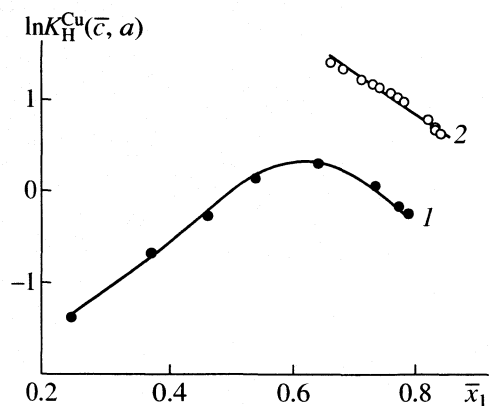


Рис. 3. Кажущиеся константы равновесия $\ln K(\bar{c}, a)$ при различных степенях обмена \bar{x}_1 в сорбентах ЭИ-21-75 (1) и КУ-23 (2) в H^+ -формах в растворах $CuSO_4$.

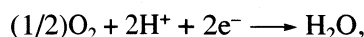
Наблюдаемые различия в поведении ионо- и электроноинообменников можно связать со стерическим фактором и дополнительными процессами, которые происходят на дисперсной меди.

Во-первых, дисперсная медь в порах электронокаатионообменника частично закрывает ионогенные группы и уменьшает реальный объем пор. Согласно [5], объем пор катионообменника КУ-23 (15×100) составляет $0.4-0.6 \text{ см}^3/\text{г}$. Расчет показывает, что медь занимает $16-25 \%$ объема. Следовательно, определенный процент ионов может не участвовать в процессе ионного обмена вследствие стерических ограничений.

Во-вторых, данные по изучению адсорбции на дисперсной меди (рис. 4) показали, что в разбавленных растворах $CuSO_4$ происходит ионизация меди, а в более концентрированных – адсорбция ионов меди поверхностью дисперсного металла. Ионизация дисперсной меди



сопряжена с восстановлением примесного кислорода



в котором участвуют ионы водорода. Расчет, проведенный по данным рис. 4, показывает, что

Таблица 3. Коэффициенты активности \bar{f}_i , активности \bar{a}_i ионов в поровом растворе, константы равновесия $K_H^{Cu}(a)$ ионного обмена между электрокатионообменником ЭИ-21-75, катионообменником КУ-23 в H^+ -формах и разбавленными растворами $CuSO_4$

c_0, M	\bar{x}_i		\bar{f}_i		\bar{a}_i		$K_H^{Cu}(a)$
	Cu^{2+}	H^+	Cu^{2+}	H^+	Cu^{2+}	H^+	
ЭИ-21-75							
0.0049	0.25	0.75	5.794	0.775	1.014	0.816	–
0.0075	0.37	0.63	2.396	1.024	0.631	0.914	–
0.0094	0.46	0.54	1.602	1.241	0.535	0.975	–
0.0109	0.54	0.46	1.152	1.592	0.448	1.069	–
0.0134	0.64	0.36	0.358	0.288	0.169	0.155	2.9
0.0182	0.73	0.27	0.446	0.250	0.251	0.103	2.8
0.0245	0.77	0.23	0.500	0.210	0.305	0.077	2.8
0.0273	0.79	0.21	0.517	0.199	0.327	0.068	2.9
КУ-23							
0.0009	0.66	0.34	0.452	0.214	0.180	0.090	13.2
0.0075	0.68	0.32	0.479	0.202	0.201	0.079	13.3
0.0085	0.71	0.29	0.516	0.187	0.229	0.067	13.4
0.0091	0.73	0.27	0.532	0.178	0.245	0.062	13.4
0.0095	0.74	0.26	0.539	0.171	0.258	0.057	13.6
0.0123	0.76	0.24	0.551	0.161	0.277	0.051	13.6
0.0154	0.77	0.23	0.554	0.155	0.289	0.048	13.7
0.0196	0.78	0.22	0.565	0.148	0.303	0.044	13.7
0.0160	0.82	0.18	0.612	0.12	0.352	0.032	13.8
0.0216	0.83	0.17	0.630	0.116	0.371	0.029	14.0
0.0190	0.83	0.17	0.634	0.113	0.378	0.027	14.0
0.0236	0.83	0.17	0.635	0.112	0.380	0.027	14.0
0.0266	0.83	0.17	0.635	0.112	0.381	0.027	14.0
0.0270	0.84	0.16	0.635	0.109	0.387	0.025	14.0

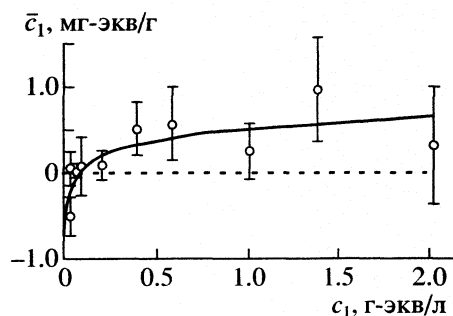


Рис. 4. Изотерма сорбции ионов Cu^{2+} дисперсной медью, находящейся в контакте с растворами $CuSO_4$.

вследствие растворения дисперсной меди образуется 0.1 ммоль ионов меди в 1 см^3 ЭИ. Вклад количества ионов меди, поступивших во внутренний раствор за счет растворения металлического компонента, может составлять, таким образом, значительную величину. Для наиболее разбавленных растворов (табл. 1) он достигает 30% и при переходе к растворам более высокой концентрации снижается до 10%. В разбавленных растворах, где концентрация обменивающихся ионов мала, эти дополнительные процессы приводят к изменению вида изотерм сорбции и зависимости $\ln K_N^{Cu}(\bar{c}, a) - \bar{x}_1$ (рис. 3).

Таким образом, ультрадисперсная медь в электрокатионообменнике создает стерические затруднения и является внутренним источником ионов меди и стоком ионов водорода за счет ее ио-

низации под действием растворенного кислорода, конкурирующего с ионами меди.

Работа поддержана Конкурсным центром фундаментального естествознания Министерства образования Российской Федерации (грант № Е00-5.0-42).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Klabunde K.J. Free Atoms, Clusters, and Nanoscale Particles. N.Y.: Acad. Press, 1994. P. 311.
3. Kravchenko T.A., Aristov I.V. Kinetics and Dynamics of Redox Sorption // In: Ion Exchange. Highlights of Russian Science. V.1 / Ed. by D. Muraviev, V. Gorshkov, A. Warshawsky. N.Y.; Basel: M. Dekker, 2000. P. 691.
4. Кравченко Т.А., Соцкая Н.В., Крысанов В.А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 134.
5. Иониты: Каталог. 2-е изд., перераб. и доп. Черкассы: ОНИИЭТ хим., 1980. 32 с.
6. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
7. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
8. Батлер Дж.Н. Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. 373 с.
9. Солдатов В.С., Бычкова В.А. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника, 1988. 360 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**РАЗВИТИЕ КОНЦЕПЦИИ ИДЕАЛЬНОГО КАСКАДА
В ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ**

© 2002 г. В. П. Чижков, Н. В. Стерхов

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

Поступила в редакцию 15.01.2002 г.

Проведен термодинамический анализ процессов, протекающих на ступенях каскада Крэга. Результаты анализа распространены на варианты разделения исходного бинарного раствора с различным содержанием компонентов, а также на ступени и отдельные стадии равновесного разделения смеси в симметричном каскаде.

В общей теории разделения [1, 2] каскады, обладающие оптимальными свойствами, называют идеальными [1–5]. В [6–8] проведен термодинамический анализ оптимального процесса, осуществляемого в распределительных системах фракционирования в условиях симметричного разделения исходной эквимолярной бинарной смеси. Цель настоящей работы состоит в развитии термодинамической концепции идеального каскада [2, 6–8].

Схема основного метода экстракции по Крэгу подробно описана в [9, 10]. Варианты ступеней каскада Крэга показаны на рисунке. Все изображенные ступени обеспечивают осуществление конечного элементарного акта разделения и на каждой ступени, содержащей A_0 молей одного из разделяемых компонентов и B_0 молей другого, получают две фракции, различающиеся содержанием разделяемых компонентов, т.е. A_1, B_1 – для одной фракции и A_2, B_2 – для другой.

Изучим экстракцию с независимым распределением компонентов А и В при использовании двух взаимонерастворимых экстрагентов С и D в количествах C_0 и D_0 молей на каждой ступени (см. рисунок). Элементарный процесс будем характеризовать коэффициентом разделения

$$\alpha = \left(\frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} \right) / \left(\frac{1 - B_1/B_0}{1 - A_1/A_0} \right),$$

эффективным коэффициентом разделения

$$\beta = (B_1/B_0)/(A_1/A_0)$$

и уравнениями

$$B_1/B_0 = (\alpha - \beta)/(\alpha - 1), \quad B_2/B_0 = (\beta - 1)/(\alpha - 1),$$

$$A_1/A_0 = (\alpha - \beta)/\beta(\alpha - 1)$$

$$A_2/A_0 = \alpha(\beta - 1)/\beta(\alpha - 1).$$

Представим, что разделяемая исходная смесь А и В содержит некоторый воображаемый ком-

понент 0 и для экстракционной системы справедливости уравнения

$$K_0 = (K_A K_B)^{1/2},$$

$$K_B/K_A = \alpha, \quad K_B/K_0 = \alpha^{1/2}, \quad K_0/K_A = \alpha^{1/2}.$$

Реальность подобной системы обсуждалась ранее [6–8]. Здесь K_A и K_B – независимые константы распределения, определяемые из уравнений

$$K_A = (A_1/V_C)/(A_2/V_D), \quad K_B = (B_1/V_C)/(B_2/V_D),$$

где V_C и V_D – объемы фаз С и D на каждой ступени. Для факторов экстракции соответственно имеем

$$(V_C/V_D)K_0 = k_0 = (V_C/V_D)(K_B K_A)^{1/2} = (k_B k_A)^{1/2},$$

где

$$k_B = B_1/B_2, \quad k_0 = O_1/O_2, \quad k_A = A_1/A_2.$$

Тогда

$$B_1/B_0 = k_B/(1 + k_B) = k_0 \alpha^{1/2}/(1 + k_0 \alpha^{1/2}),$$

$$B_2/B_0 = 1/(1 + k_B) = 1/(1 + k_0 \alpha^{1/2}),$$

$$A_1/A_0 = k_A/(1 + k_A) = k_0/(\alpha^{1/2} + k_0),$$

$$A_2/A_0 = 1/(1 + k_A) = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + k_0),$$

$$\alpha = k_B/k_A, \quad \beta = \alpha^{1/2}(\alpha^{1/2} + k_0)/(1 + k_0 \alpha^{1/2}).$$

Полагая $\alpha = 1$ и принимая $O_1/O_2 = C_0/D_0$ (т.е. $K_0^* = (O_1/C_0)/(O_2/D_0) = (K_A^* K_B^*)^{1/2} = \{[(A_1/C_0)(A_2/D_0)] \times [(B_1/C_0)(B_2/D_0)]\}^{1/2} = 1$), для ступеней (а) и (б) (см. рисунок) найдем

$$B_1 = B_{01}, \quad B_2 = B_{02}, \quad A_1 = A_{01}, \quad A_2 = A_{02},$$

$$k_0 = C_0/D_0 = O_1/O_2 = B_{01}/B_{02} = \\ = A_{01}/A_{02} = (A_{01} + B_{01})/(A_{02} + B_{02}),$$

$$A_{01}/(A_{01} + B_{01}) = A_{02}/(A_{02} + B_{02}) = A_0/(A_0 + B_0),$$

$$B_{01}/(A_{01} + B_{01}) = B_{02}/(A_{02} + B_{02}) = B_0/(A_0 + B_0),$$

$$C_0/(C_0 + D_0) = B_{01}/B_0 = A_{01}/A_0 = \\ = (A_{01} + B_{01})/(A_0 + B_0) = k_0/(1 + k_0),$$

$$D_0/(C_0 + D_0) = B_{02}/B_0 = A_{02}/A_0 = \\ = (A_{02} + B_{02})/(A_0 + B_0) = 1/(1 + k_0),$$

$$\frac{B_{01}}{A_{01} + B_{01} + C_0} = \frac{B_{02}}{A_{02} + B_{02} + D_0},$$

$$\frac{A_{01}}{A_{01} + B_{01} + C_0} = \frac{A_{02}}{A_{02} + B_{02} + D_0}.$$

Отвечающая разбавленному идеальному раствору и значению $\alpha = 1$ разность энтропий смешения поступающих на ступень (а) смеси и полученных фракций следует из уравнения

$$\Delta S' = R[A_{01} \ln(A_{01}/C_0) + B_{01} \ln(B_{01}/C_0) + \\ + A_{02} \ln(A_{02}/D_0) + B_{02} \ln(B_{02}/D_0) - \\ - A_0 \ln(A_0/C_0) - B_0 \ln(B_0/C_0)].$$

При $\alpha \neq 1$ соответствующее изменение энтропии имеет вид:

$$\Delta S'' = R[A_1 \ln(A_1/C_0) + B_1 \ln(B_1/C_0) + \\ + A_2 \ln(A_2/D_0) + B_2 \ln(B_2/D_0) - \\ - A_0 \ln(A_0/C_0) - B_0 \ln(B_0/C_0)].$$

Подобные уравнения справедливы и для ступени (б), а для ступени (в) с объединением промежуточных фракций имеем

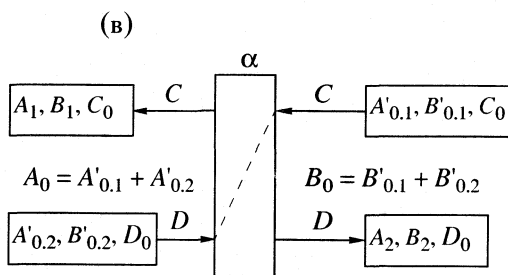
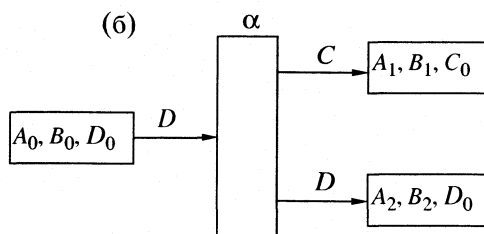
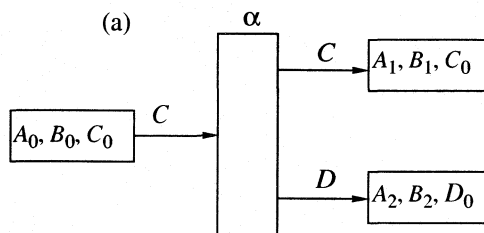
$$\Delta S' = R[A_{01} \ln(A_{01}/C_0) + B_{01} \ln(B_{01}/C_0) + \\ + A_{02} \ln(A_{02}/D_0) + B_{02} \ln(B_{02}/D_0) - \\ - A'_{01} \ln(A'_{01}/C_0) - B'_{01} \ln(B'_{01}/C_0) - \\ - A'_{02} \ln(A'_{02}/D_0) - B'_{02} \ln(B'_{02}/D_0)]$$

и

$$\Delta S'' = R[A_1 \ln(A_1/C_0) + B_1 \ln(B_1/C_0) + \\ + A_2 \ln(A_2/D_0) + B_2 \ln(B_2/D_0) - \\ - A'_{01} \ln(A'_{01}/C_0) - B'_{01} \ln(B'_{01}/C_0) - \\ - A'_{02} \ln(A'_{02}/D_0) - B'_{02} \ln(B'_{02}/D_0)].$$

Отсюда

$$\Delta S'' - \Delta S' = R[A_1 \ln(A_1/C_0) + B_1 \ln(B_1/C_0) + \\ + A_2 \ln(A_2/D_0) + B_2 \ln(B_2/D_0) - \\ - A_{01} \ln(A_{01}/C_0) - B_{01} \ln(B_{01}/C_0) - \\ - A_{02} \ln(A_{02}/D_0) - B_{02} \ln(B_{02}/D_0)],$$



Ступени разделения в экстракционном каскаде

и для любой ступени каскада найдем

$$\Delta S'' - \Delta S' = R\{A_1 \ln(A_1/C_0) + B_1 \ln(B_1/C_0) + \\ + A_2 \ln(A_2/D_0) + B_2 \ln(B_2/D_0) - \\ - A_0 \ln[A_0/(C_0 + D_0)] - B_0 \ln[B_0/(C_0 + D_0)]\}$$

или

$$\Delta S'' - \Delta S' = \\ = R\left\{B_0 \left[\frac{B_1}{B_0} \ln \frac{B_1/B_0}{C_0/(C_0 + D_0)} + \frac{B_2}{B_0} \ln \frac{B_2/B_0}{D_0/(C_0 + D_0)} \right] + \right. \\ \left. + A_0 \left[\frac{A_1}{A_0} \ln \frac{A_1/A_0}{C_0/(C_0 + D_0)} + \frac{A_2}{A_0} \ln \frac{A_2/A_0}{D_0/(C_0 + D_0)} \right] \right\}.$$

Согласно [9], наилучшие результаты получают в условиях, когда

$$V_C/V_D = 1/(K_B K_A)^{1/2} = \lambda_0.$$

Оптимальному значению λ_0 отвечают уравнения

$$C_0/D_0 = 1/(K_A^* K_B^*)^{1/2} = 1/K_0^* = \lambda_0^* = 1,$$

$$k_0 = \lambda K_0 = \lambda_0^* K_0^* = (k_B k_A)^{1/2} = 1,$$

$$\beta = \alpha^{1/2},$$

$$B_2/B_0 = A_1/A_0 = 1/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$A_2/A_0 = B_1/B_0 = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$C_0/(C_0 + D_0) = D_0/(C_0 + D_0) = 0.5.$$

Отметим, что связь $\beta = \alpha^{1/2}$ является основным условием построения идеального каскада [1–5]. Этой связи отвечают равенства

$$\frac{A'_{01}}{A'_{01} + B'_{01}} = \frac{A'_{02}}{A'_{02} + B'_{02}} = \frac{A_0}{A_0 + B_0} =$$

$$= \frac{A_{01}}{A_{01} + B_{01}} = \frac{A_{02}}{A_{02} + B_{02}},$$

$$\frac{B'_{01}}{A'_{01} + B'_{01}} = \frac{B'_{02}}{A'_{02} + B'_{02}} = \frac{B_0}{A_0 + B_0} =$$

$$= \frac{B_{01}}{A_{01} + B_{01}} = \frac{B_{02}}{A_{02} + B_{02}}.$$

С учетом записанных соотношений найдем уравнение

$$\Delta S'' - \Delta S' = (A_0 + B_0)R \times$$

$$\times \left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\alpha^{1/2} + 1} \right],$$

которое, в отличие от ранее полученных [7, 8], можно распространить на любую ступень рассматриваемого каскада. Полагая $A_0 \neq B_0$ и

$$\ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} = \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} - 1,$$

$$\ln \frac{\alpha^{1/2} + 1}{2} = \frac{\alpha^{1/2} + 1}{2} - 1,$$

с учетом данных [7] для любой ступени каскада имеем

$$\Delta S'' - \Delta S' = R \frac{A_0 + B_0 \alpha^{1/2} - 1}{4 \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} =$$

$$= \frac{R}{4} \left\{ B_0 \left[\frac{B_1}{B_0} \ln \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} + \frac{B_2}{B_0} \ln \frac{B_2/B_0}{A_2/A_0} \right] + \right.$$

$$\left. + A_0 \left[\frac{A_1}{A_0} \ln \frac{A_1/A_0}{B_1/B_0} + \frac{A_2}{A_0} \ln \frac{A_2/A_0}{B_2/B_0} \right] \right\}.$$

Для любой стадии [7, 8] (или цикла t [9]) разделения исходной смеси (F) соответственно найдем

$$T \sum (\Delta S'' - \Delta S')/F = \frac{RT \alpha^{1/2} - 1}{4 \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = \Delta U / \sum L,$$

где ΔU и $\sum L$ – разделительная мощность и суммарный межступенчатый поток идеального кас-

када непрерывного действия [1, 8], R – газовая постоянная и T – абсолютная температура.

В частном случае разделения при $B_0 \gg A_0$ имеем

$$\sum (\Delta S'' - \Delta S') = \frac{RF \alpha^{1/2} - 1}{4 \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} \cong$$

$$\cong \frac{R}{4} \left[B_0 \frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} - B_0 \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \right] \ln \alpha^{1/2} =$$

$$= \frac{R}{4} (B_1 - B_2) \ln \alpha^{1/2} = \frac{R}{2} \Delta n_B \ln \alpha^{1/2} =$$

$$= \frac{R}{2} [\sum \Delta n_B] \ln \alpha^{1/2} = \frac{R}{2} \ln (K_B^*/K_0^*) =$$

$$= \frac{R}{2} \ln K_B^* = -\Delta G_B^0/2T,$$

где суммарный перенос B при фазовом переходе на ступенях каждой стадии $\sum \Delta n_B = \Delta n_B = B_1 - B_{01} = B_{02} - B_2 = 1$, ΔG_B^0 – стандартная энергия Гиббса при фазовом переходе B [11] и $F \cong 2\Delta n_B(\alpha^{1/2} + 1)/(\alpha^{1/2} - 1)$.

В другом частном случае $A_0 \gg B_0$

$$\sum (\Delta S'' - \Delta S') = \frac{RF \alpha^{1/2} - 1}{4 \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} \cong$$

$$\cong \frac{R}{4} \left[A_0 \frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} - A_0 \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \right] \ln \alpha^{1/2} =$$

$$= \frac{R}{4} (A_2 - A_1) \ln \alpha^{1/2} = \frac{R}{2} \Delta n_A \ln \alpha^{1/2} =$$

$$= \frac{R}{2} [\sum \Delta n_A] \ln \alpha^{1/2} = \frac{R}{2} \ln (K_A^*/K_0^*) =$$

$$= \frac{R}{2} \ln K_A^* = -\Delta G_A^0/2T,$$

где суммарный перенос A при фазовом переходе на ступенях каждой стадии $\sum \Delta n_A = \Delta n_A = A_{01} - A_1 = A_2 - A_{02} = 1$, ΔG_A^0 – стандартная энергия Гиббса при фазовом переходе A [11] и $F \cong 2\Delta n_A(\alpha^{1/2} + 1)/(\alpha^{1/2} - 1)$.

Наконец, случаю симметричного разделения исходной эквимольярной бинарной смеси, подробно рассмотренному в [6–8], любой стадии разделения отвечают уравнения

$$\sum (\Delta S'' - \Delta S') = \frac{RF \alpha^{1/2} - 1}{4 \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} =$$

$$= \left[\frac{R}{4} A_0 \frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} - A_0 \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} + \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + B_0 \frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} - B_0 \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \Big] \ln \alpha^{1/2} = \\
 & = \frac{R}{4} [A_2 - A_1 + B_1 - B_2] \ln \alpha^{1/2} = \\
 & = \frac{R}{4} [2\Delta n_A + 2\Delta n_B] \ln \alpha^{1/2} = \\
 & = \frac{R}{4} [2 \sum \Delta n_A + 2 \sum \Delta n_B] \ln \alpha^{1/2} = R \ln \alpha^{1/2} = \\
 & = \frac{R}{2} \ln K_B^* - \frac{R}{2} \ln K_A^* = -(\Delta G_B^\circ - \Delta G_A^\circ) / 2T = \\
 & = -\Delta(\Delta G^\circ) / 2T,
 \end{aligned}$$

где суммарный перенос А и В при фазовом переходе на ступенях каждой стадии $\sum \Delta n_A = \sum \Delta n_B = \Delta n_A = \Delta n_B = A_{01} - A_1 = A_2 - A_{02} = B_1 - B_{01} = B_{02} - B_2 = 1$, $\Delta(\Delta G^\circ)$ – разность изменения стандартной энергии Гиббса при фазовом переходе А и В, а $F = 2(\Delta n_A + \Delta n_B)(\alpha^{1/2} + 1)/(\alpha^{1/2} - 1)$. В равновесном процессе [12]

$$\begin{aligned}
 T(\Delta S'' - \Delta S') & = A_T = \\
 & = (A_0 + B_0)RT \left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \frac{1}{\alpha^{1/2}} \ln \frac{2}{\alpha^{1/2} + 1} \right],
 \end{aligned}$$

где A_T – теоретическая работа разделения [13]. Если $A_0 = B_0 = F/2 = 1$ и $\alpha \rightarrow \infty$, получим $A_T \rightarrow 2RT \ln 2$, т.е. мы приходим к известному [13, 14], результату, который получают при полном разделении идеальной газовой смеси [14] или идеального раствора [13]. При равновесном разделении в условиях, когда $(\alpha - 1) \ll 1$, имеем

$$\begin{aligned}
 A_T/F & = \frac{RT \alpha^{1/2} - 1}{4 \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = \\
 & = \frac{RT(\alpha^{1/2} - 1)^2}{2(\alpha^{1/2} + 1)} = \frac{RT(\alpha - 1)^2}{2 \cdot 16},
 \end{aligned}$$

где A_T/F – удельная работа разделения на каждой стадии разделения смеси в симметричном каскаде [12]. Таким образом, полученные данные дополняют термодинамическое обоснование рассмат-

риваемых в [1, 2, 12] уравнений для работы разделения и разделительной мощности.

В заключение отметим, что установленное в [12, 15] сходство между хроматографией и методами Крэга [9] позволяет распространить полученные результаты термодинамического анализа и на область хроматографии, включая различные модификации циркуляционной хроматографии [12, 15–17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. С. 176, 231.
2. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. С. 72, 167.
3. Бенедикт М., Пигфорд Т. Химическая технология ядерных материалов. М.: Изд. Главного управления по использованию атомной энергии при Совете Министров СССР, 1960. С. 377.
4. Хванг С.Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. С. 435.
5. Шамля М., Перье Ж. Разделение изотопов. М.: Атомиздат, 1980. С. 49, 52.
6. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 2053.
7. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 3. С. 531.
8. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 9. С. 1708.
9. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. С. 404.
10. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. М.: Химия, 1978. Т. 2. С. 504, 531.
11. Эверет Д. Введение в химическую термодинамику. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 94.
12. Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729.
13. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. С. 225.
14. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. школа, 1974. С. 81.
15. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 12.
16. Чижков В.П., Стерхов Н.В., Шехтман Г.И. и др. // Там же. 1984. Т. 58. № 8. С. 1904.
17. Ландау В.В., Забокрицкий М.П., Стерхов Н.В., Чижков В.П. // Там же. 1989. Т. 63. № 11. С. 2978.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.183

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛОРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ
АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ ВОДА–ПОЛИМЕР**

© 2002 г. Ю. А. Михеев*, Л. Н. Гусева*, Ю. А. Ершов**

*Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

**Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова

Поступила в редакцию 16.01.2002 г.

Спектрофотометрически исследовано распределение ароматических соединений – нафталина, антрацена и других мало растворимых в воде ароматических соединений между водой и образцами полимеров, отличающихся строением и количеством полярных функциональных группировок (концентрация абсорбированных ароматических примесей в полимерах может тысячекратно превысить их концентрацию в воде). Отмечено, что процесс абсорбции сопровождается реструктуризацией исходной субнанопористой полимерной матрицы в состояние нанопористого адсорбента, реструктурируя которую и занимая образующиеся нанопоры, молекулы сорбата приобретают наведенную поверхность и характерную для коллоидных частиц способность собираться в кластеры и более крупные агрегаты. Рассмотрена модель взаимодействий в системе: полимер–вода–гидрофобное низкомолекулярное соединение.

Необходимость развития теоретических представлений о сорбционных явлениях, а также разнообразные практические задачи направляют усилия исследователей на изучение механизмов взаимодействия полимеров с многокомпонентными смесями и, в частности, с водными растворами низкомолекулярных соединений (НМС) [1–5]. Такая задача стоит, например, в области технологии очистки производственных сточных вод от ароматических соединений с применением микропористых адсорбентов – полисорбов, типа активных углей [4].

Полимеры, не обладающие развитой системой нано- и микропор, обычно не применяются как активные микропористые адсорбенты. Между тем известно, например, что пленки ацетата целлюлозы эффективно сорбируют растворенный в воде 4-аминоазобензол [5]. В равновесном состоянии концентрация этого соединения в пленках может превысить концентрацию в воде в сотни и тысячи раз, что соответствует эффективности активных углей. Этот эффект авторы [5] объяснили наличием в ацетате целлюлозы неких сильно связывающих сорбционных центров и подчеркнули его несоответствие известному механизму бимодальной сорбции.

В настоящей работе получены экспериментальные результаты, свидетельствующие о том, что малорастворимые в воде ароматические соединения эффективно абсорбируются полимерами независимо от наличия на макромолекулах функциональных группировок, которым можно было бы приписать роль центров сорбции.

Модель абсорбции формулируется на основе представлений работ [6–14]. В соответствии с ней молекулы НМС, в том числе молекулы воды, формируют для себя достаточно емкие нанопоры в исходной субнанопористой полимерной цепной губке, если образующие губку макромолекулы обладают необходимой гибкостью.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использовали полимеры с разным строением макромолекул, отличающиеся гидрофильно-гидрофобными свойствами [1–3], и кристаллические ароматические соединения (Аг-соединения), обладающие низкой растворимостью в воде. В числе полимеров были гидрофобные поликарбонат (ПК, $M_v = 25000$), полиметилметакрилат (ПММА, $M_v = 140000$), полистирол (ПС, $M_v = 160000$), промышленные нестабилизированные пленки частично кристаллического полиэтилена (ПЭ) низкой плотности ($\approx 42\%$ кристаллической фазы), отличающиеся наибольшей гидрофобностью, а также умеренно гидрофильные триацетат целлюлозы (ТАЦ, $M_v = 330000$, степень ацетилирования 62.5%) и промышленные пленки полиамида ПК-4. Полимеры ТАЦ, ПК, ПММА, ПС очищали от примесей путем осаждения этанолом из растворов в метиленхлориде или хлороформе, а образующуюся при этом полимерную вату дополнительно отмывали этанолом в аппарате Сокслета. опыты проводили используя полимерную вату и воздушно сухие пленки, которые готовили из растворов в метиленхлориде или хлороформе методом полива, распределяя растворы на стеклянной поверхности и испаряя растворитель.

В качестве сорбтивов использовали спектро-скопически чистые Ag-соединения, отличающиеся плохой растворимостью в воде: нафталин, бензофенон, *n*-нитрофенилацетат, азобензол, α -нафтол, а также считающийся нерастворимым в воде антрацен. При необходимости повышения начальной концентрации навеску (1–3 мг) Ag-соединения растворяли в 2–5 мл спирта и затем в этот раствор вливали дистиллированную воду, доводя объем до десятков или сотен мл.

Опыты проводили, помещая в водные растворы небольшие навески (до сотни мг) полимерной ваты или полосок пленок, предоставляя системам идти к равновесию в течение многих часов без специального перемешивания. За ходом абсорбции следили по изменению УФ-спектров поглощения водных растворов и пленок, регистрируя спектры на приборе "Specord UV-VIS".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Абсорбция Ag-соединений с растворимостью $\sim 10^{-4}$ моль/л

Несмотря на низкую растворимость, соединения, о которых пойдет речь обеспечивают достаточно интенсивное УФ-поглощение водных растворов в стандартных оптических кюветках при толщине слоя 1 см. Это поглощение значительно снижается при наличии в воде полимерной ваты и пленок. В качестве примера на рис. 1 (спектры 1–4) показано изменение спектров раствора нафталина в присутствии ТАЦ в виде ваты (рис. 1а) и пленок (рис. 1б).

В опыте с ватой (навеска 90 мг) нафталин в количестве 1 мг был растворен в 0.03 л воды. Вычисленный на основании спектра рис. 1 (кривая 1) коэффициент экстинкции $\epsilon_{\max} = 4500$ л/(моль см) позволил определить оставшееся в воде после 144 ч экспозиции (рис. 1а, спектр 4) количество ≈ 0.1 мг ($\nu_{\max} = 36200$ см $^{-1}$). В соответствии с этим результатом, отношения концентрации сорбата, накопленного в вате (c_p), к его исходной концентрации в воде (c_0) и к его текущей концентрации в воде (c_t) составили $c_p/c_0 = 330$, $c_p/c_t = 3300$ (после 144 ч).

Через 144 ч процесс был прерван. Вату ТАЦ вынули из раствора, отжали между листками филь-

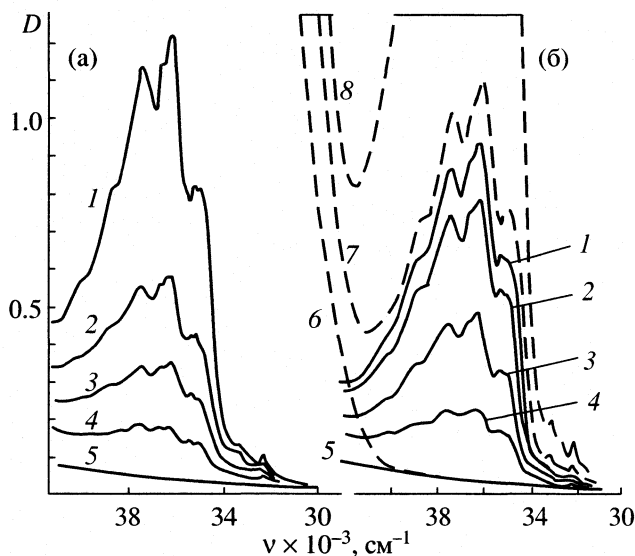


Рис. 1. Изменение УФ-спектров поглощения водных растворов нафталина (1–4, толщина слоя 1 см) в присутствии ваты (а) и пленки ТАЦ толщиной 50 мкм (б), а также пленки ТАЦ (6–8) за время, ч: а – 0 (1), 26 (2), 48 (3), 144 (4); б – 0 (1, 6), 3 (2, 7), 27 (3, 8), 64 (4). Спектры кюветы с водой и пленки – 5 и 6 соответственно.

тровой бумаги, и накопленный нафталин отмыли небольшим количеством этанола. Спектроскопический анализ спиртового экстракта показал практическое совпадение количеств нафталина, перешедшего из воды в вату и из ваты в спирт.

Отношения c_p/c_0 и c_p/c_t рассчитывали по оптическим плотностям водных растворов, используя формулы:

$$c_p/c_0 = 10^3 V(1 - D_t/D_0)/m_p \text{ и}$$

$$c_p/c_t = 10^3 D_0 V(1 - D_t/D_0)/D_t m_p,$$

где V – объем водного раствора, D_0 и D_t – оптические плотности водного раствора Ag-соединения в начальный и текущий моменты времени, m_p – масса полимерного образца. Соответствующие экспериментальные результаты приведены в таблице.

Отметим, что только для системы ТАЦ–вода– α -нафтол было достигнуто термодинамическое

Показатели концентрирования Ag-соединений в полимерной вате при их экстракции из водных растворов

Полимер	m_p , мг	Ag-соединение	V , л	t , ч	D_0	D_t	c_p/c_0	c_p/c_t
ТАЦ	100	<i>p</i> -нитрофенилфцетат	0.010	72	1.16	0.16	86	600
ТАЦ	50	азобензол	0.018	168	0.88	0.09	320	3100
ТАЦ	57	α -нафтол	0.100	480–1200	1.08	0.57	828	1570
ТАЦ	20	бензофенон	0.010	95	1.06	0.25	380	1600
ПС	10	нафталин	0.010	290	0.89	0.14	840	5300
ПК	16	нафталин	0.200	720	1.05	0.74	3700	5200

равновесие. В остальных случаях равновесие не достигалось и процесс продолжался, несмотря на значительное увеличение концентрации Ag-соединений в полимерных образцах и обеднение водных растворов.

С целью проверки материального баланса содержащую азобензол вату ТАЦ ярко-желтого цвета отжали между листками фильтровальной бумаги и высушили на воздухе. Затем накопленный азобензол экстрагировали небольшим количеством этанола. Спектрофотометрический анализ спиртового раствора показал совпадение количества азобензола, накопленного в вате и экстрагированного спиртом. Аналогичный результат был установлен для α -нафтола и, как отмечалось, для нафталина.

На рис. 16 показано изменение спектра УФ-поглощения водного раствора нафталина (кривые 1–4) при экспозиции в растворе пленки ТАЦ (толщина 50 мкм). Здесь же приведены спектры 7 и 8, свидетельствующие об увеличении интенсивности УФ-поглощения нафталина в пленке. (Отметим, что характерное для водного раствора нафталина положение точки максимума УФ-полосы $\nu_{\max} = 36200 \text{ см}^{-1}$ принимает в пленках ТАЦ и других полимеров значение 36000 см^{-1}).

Расчет данных рис. 16 (спектры 1, 2 и 7) показывает, что уже через 3 ч абсорбции нафталина у пленки ТАЦ достигается отношение $c_p/c_t = 255$, причем процесс продолжается, и через 27 ч оптическая плотность пленки в области ν_{\max} уходит далеко за доступную для измерений границу (рис. 16, спектр 8).

Значительное увеличение интенсивности УФ-поглощения пленок и отношения c_p/c_t в ходе экстракции нафталина из воды было зафиксировано также с другими полимерными пленками:

ПЭ (толщина $l_p = 45 \text{ мкм}$, $V = 0.02 \text{ л}$, $t = 24 \text{ ч}$,

$$D_0 = 1.25, D_t = 0.6) - c_p/c_t = 430;$$

ПММА ($l_p = 35 \text{ мкм}$, $V = 0.015 \text{ л}$, $t = 72 \text{ ч}$,

$$D_0 = 0.82, D_t = 0.53) - c_p/c_t = 140;$$

ПК-4 ($l_p = 70 \text{ мкм}$, $V = 0.017 \text{ л}$, $t = 70 \text{ ч}$,

$$D_0 = 0.86, D_t = 0.42) - c_p/c_t = 180.$$

В ходе экспериментов обнаружилось, что нафталин улетучивается более или менее быстро из влажных пленок ТАЦ, ПММА, ПК, ПС, ПК-4 во время их высушивания вместе с удаляющейся водой. По этой причине многократное чередование периодов экспозиции пленок в растворах и на воздухе приводит к значительным потерям, превращая данную процедуру в процесс извлечения летучей примеси из водного раствора. После высыхания те же пленки переходят в стеклообразное состояние, десорбция оставшегося в них нафтали-

на прекращается и уже не регистрируется в течение многих недель.

То, что десорбция активируется присутствующей в пленках водой, с одной стороны, свидетельствует об усилении динамики звеньев макромолекул под влиянием воды, с другой стороны, подтверждает пренебрежимо малую роль полярных групп полимеров как центров адсорбции.

В отличие от пленок стеклообразных полимеров, пленки ПЭ выделяют нафталин на воздухе до полной его потери. Это можно объяснить тем, что интенсивность термофлуктуационных движений звеньев макромолекул в высокоэластической фазе ПЭ высока сама по себе и не требует пластификации водой.

Абсорбция антрацена

Исследование абсорбции антрацена пленками ТАЦ, ПК-4 и ПЭ показало высокую эффективность этого процесса в соответствии с тем, что сорбционные свойства полимеров определяются в первую очередь необходимой гибкостью молекулярных цепей и подвижностью цепных звеньев. Полярные группировки при этом не являются центрами адсорбции, а влияют на жесткость цепей.

В этой связи отметим, что контрольные опыты, проведенные с промышленными пленками целлофана (его цепи отличаются очень высокой жесткостью), не обнаружили появления даже следов нафталина и антрацена при экспозиции как в водных растворах, так и в парах над кристаллами в течение 700 ч. Это лишний раз подтверждает чрезвычайную важность гибкости полимерных цепей для обеспечения достаточной динамики флуктуационных пульсаций с образованием нанопор.

Информация, полученная в опытах с антраценом (An), позволила также лучше понять важную роль воды в процессе экстракции плохо растворимых Ag-соединений. Отметим, что молекулы An обладают в регистрируемом диапазоне волновых чисел двумя группами полос УФ-поглощения. Так, полосы в области $26000\text{--}32000 \text{ см}^{-1}$ принадлежат электронному переходу типа ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$, поляризованному вдоль короткой оси и лежащему в плоскости молекулы, а полосы в области $38000\text{--}44000 \text{ см}^{-1}$ принадлежат переходу типа ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{3u}$, поляризованному вдоль длинной оси в плоскости молекулы [15].

На рис. 2 показано изменение УФ-поглощения пленки ТАЦ толщиной 35 мкм (спектры 1–5) и УФ-поглощения пленок ПЭ толщиной 44 мкм (спектры 6–11) в ходе экстракции антрацена, причем для ТАЦ картина включает в себя оба типа электронных переходов, а для ПЭ ограничена областью наиболее интенсивного поглощения (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{3u}$, $\nu_{\max} 39250 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon_{\max} \approx 200000 \text{ л/(моль см)}$). Здесь

спектры 1–4, 6–9, 11 характеризуют абсорбцию из водной суспензии (приготовленной путем разбавления водой раствора 1.3 мг Ан в 15 мл спирта до объема 600 мл), а спектры 5, 6–8, 10 – абсорбцию из равновесного пара над кристаллами Ан в закрытом сосуде.

Характер спектральных изменений на рис. 2 довольно сложен. Наблюдается низкая эффективность абсорбции парообразного Ан сухой пленкой ТАЦ (рис. 2, спектр 5). В этой системе сорбция практически останавливается через 720 ч по достижению низкой оптической плотности $D = 0.1$ в максимуме полосы 39250 см^{-1} , и никакого поглощения вне этой полосы не наблюдается.

При экстракции из водной суспензии УФ-поглощение пленки ТАЦ значительно увеличивается и через 650 ч пик полосы 39250 см^{-1} уходит за границу регистрационной области прибора (рис. 1, спектр 4). Одновременно наблюдается увеличение оптической плотности в широком диапазоне частот, связанное с рассеянием света на образующихся в пленке кристаллических частицах антрацена (спектр мутности [16]).

На фоне усиливающегося спектра мутности (рис. 2, спектры 2–4) видны длинноволновые электронно-колебательные полосы перехода ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ ($26000\text{--}32000 \text{ см}^{-1}$), отличающиеся небольшой стационарной интенсивностью, а также плохо разрешенные полосы 36500 и 37900 см^{-1} на правом склоне интенсивной полосы 39250 см^{-1} , отсутствующие у молекулярных растворов Ан в спирте, гептане и гексане (отметим, что перед регистрацией спектров пленку сначала промывали чистой водой и затем сушили на воздухе). Сходные спектральные изменения зарегистрированы также в пленках умеренно гидрофильного ПК-4 и существенно гидрофобного ПЭ.

Характер изменения УФ-спектров пленки ПЭ, находящейся в закрытом сосуде над кристаллами антрацена, свидетельствует, что в течение долгого времени пленка аккумулирует в себе главным образом молекулярно растворенный Ан (рис. 2, спектр 7; рис. 3, спектр 2). После 350 ч экспозиции УФ-поглощение молекулярного раствора достигает стационарной интенсивности и далее наблюдается рост бесструктурного спектра мутности во всем интервале регистрируемых частот (рис. 2, спектр 10; рис. 3, спектры 3–5), связанного с рассеянием света на образующихся коллоидных частицах Ан.

Подобные процессы наблюдаются также при экспонировании пленок ПЭ в парах над слоем воды, содержащей суспензию Ан, и непосредственно в водной суспензии. В том и другом случае в пленках сначала образуется молекулярный раствор Ан. Затем протекает конденсационное образование светорассеивающих коллоидных частиц.

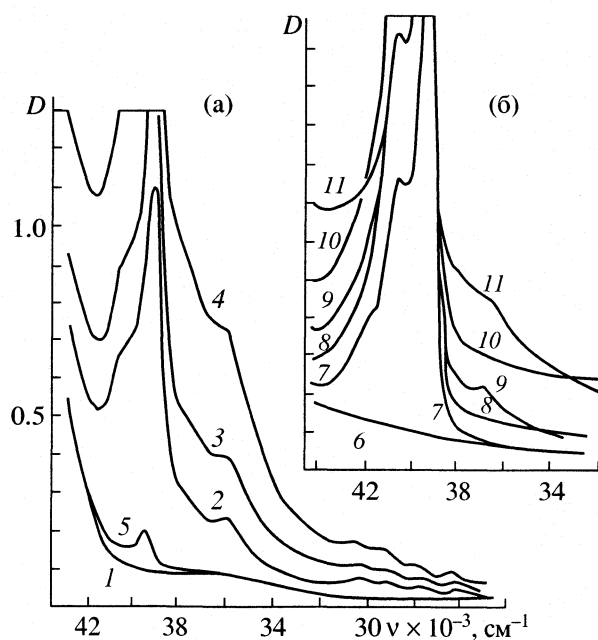


Рис. 2. Изменение УФ-спектров поглощения: а – ТАЦ (1–5, толщина 35 мкм) и б – ПЭ (6–11, толщина 44 мкм) при экспозиции в водной суспензии антрацена (1–4, 6–9, 11) и в парах над сухими кристаллами антрацена (1, 5–8, 10). Дополнительные пояснения даны в тексте.

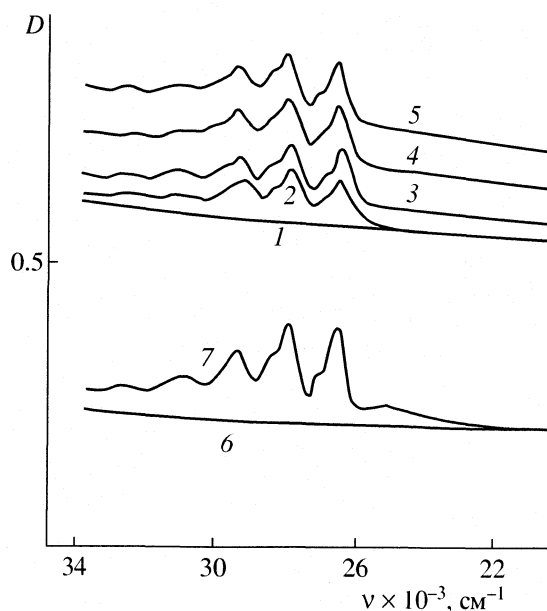


Рис. 3. Изменение УФ-спектров поглощения пленок ПЭ толщиной 44 мкм в ходе абсорбции антрацена из паров над сухими кристаллами (1–5) и экстракции из суспензии в воде (6, 7): время, ч: 0 (1, 6), 300 (7), 350 (2), 440 (3), 690 (4), 850 (5).

Эволюция спектра мутности влажной пленки ПЭ с антраценом сначала качественно повторяет эволюцию спектра сухой пленки. При этом для спектров мутности характерна лишь незначи-

тельная крутизна спада оптической плотности в сторону низких частот (рис. 2, спектры 7, 8 и 10; рис. 3, спектры 3–5). Однако при длительной экспозиции под влиянием сорбируемой воды происходит увеличение крутизны спектра мутности вблизи коротковолновой полосы (рис. 2, спектры 9, 11) и одновременно на этом участке появляется такая же плохо разрешенная электронно-колебательная структура, как у мокрых пленок ТАЦ (рис. 2, спектры 2–4, $\nu = 36500$ и 37900 см^{-1}).

Увеличение крутизны спектров мутности пленок с сорбированной водой указывает на то, что на определенной стадии в ПЭ начинают накапливаться коллоидные частицы Ап с меньшими размерами относительно частиц, дающими более пологий спектр мутности [16]. Следует отметить, что водная суспензия антрацена обеспечивает по сравнению с насыщенным раствором Ап более высокую интенсивность спектров мутности у пленок ПЭ при их экспозиции в воде и в парах над водным слоем. При использовании суспензии стационарная интенсивность длинноволновых полос поглощения молекулярного раствора Ап в пленках ПЭ достигалась обычно через 24 ч, после чего регистрировалось медленное продолжительное нарастание спектров мутности.

Абсорбция антрацена из насыщенного водного раствора протекает медленнее, чем из водной суспензии. В этом случае такая же стационарная интенсивность длинноволновых УФ-полос, как на рис. 3 (спектры 3–5, $D_{\text{max}} = 0.11$, $\nu_{\text{max}} = 27900$ см^{-1}), устанавливается только через 200 ч, а обусловленная светорассеянием мутность пленки остается небольшой даже через 1200 ч.

Установив зависимость процесса от исходного содержания антрацена в воде, мы увеличили количество суспензии. При этом навеска 4 мг Ап была растворена в 10 мл спирта и затем разбавлена водой до объема 500 мл. УФ-спектр полученной опалесцирующей смеси содержал очень слабые полосы поглощения кристаллических коллоидных частиц ($D_{\text{крист}} \approx 0.01$ в максимуме полосы 25000 см^{-1} , такие полосы более четко наблюдались в пластифицированных полимерах [11]) и малоинтенсивную коротковолновую полосу УФ-поглощения молекулярного раствора с $\nu_{\text{max}} = 40000$ см^{-1} и $D_{\text{max}} = 0.07$ (характерно, что такие же значения ν_{max} и D_{max} были зафиксированы и для равновесного раствора Ап в воде).

Оценка концентрации свободных молекул Ап в растворе, сделанная с использованием коэффициента экстинкции $\epsilon_{\text{max}} = 200000$ л/(моль см) [17], дала величину $c = 3.5 \times 10^{-7}$ моль/л и массу молекулярного Ап в объеме 0.5 л, равную 0.03 мг. Таким образом, основная доля антрацена в водной суспензии при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ находится в виде кластеров и коллоидных частиц, не обладающих поглощением света в коротковолновом ин-

тервале частот 38000 – 44000 см^{-1} (этот результат согласуется с данными [15]).

Эксперимент с такой суспензией позволил прояснить существование в пленках ПЭ промежуточных кластеров, предшествующих тем более крупным частицам, которые непосредственно отвечают за рассеяние света во всем регистрируемом диапазоне частот. Для этого пленку ($l_p = 44$ мкм) выдержали в суспензии в течение 250 ч, после чего вынули, промыли мыльной водой с целью удалить налипшие по каким-либо причинам частицы Ап и вновь поместили в свежую порцию суспензии. По прошествии 24 ч пленку снова вынули и снова промыли мыльной водой (УФ-поглощение этой пленки представлено на рис. 3, спектр 7). На рис. 3 четко видна полоса 25000 см^{-1} , принадлежащая кластерам Ап, выделившимся внутри полимерной матрицы [11].

При экспозиции пленки в первой порции суспензии (до 250 ч) полоса 25000 см^{-1} была значительно менее интенсивна, но усилилась на короткое время при экспозиции во второй порции. Временный характер появления данной полосы связан с тем, что свежие порции суспензии содержат неравновесно большое количество мелкодисперсных коллоидных частиц Ап, отличающихся повышенной растворимостью и, соответственно, неустойчивостью в силу более высокой кривизны поверхности [18]. В течение последующих нескольких суток экспозиции пленки в той же суспензии полоса 25000 см^{-1} постепенно нивелировалась, фиксируя тем самым процесс старения системы.

По-видимому, связанное со старением суспензии (перекристаллизацией) снижение потока молекул Ап в пленку не обеспечивает достаточную для наблюдения концентрацию промежуточных кластеров, участвующих одновременно в процессах укрупнения частиц и выделения из пленки под давлением абсорбированной воды.

Учитывая, что в пленках ПЭ стационарная оптическая плотность $D_{\text{max}} = 0.15$ ($\nu_{\text{max}} 27900$ см^{-1}), и полагая, что установленный нами для этой полосы в гептановом растворе коэффициент экстинкции 8500 л/(моль см) сохраняется и в ПЭ, можно оценить концентрацию молекулярного антрацена, накопленного в пленке (рис. 3, спектр 7): $c_p = 4 \times 10^{-3}$ моль/л. В соответствии с этим находим отношение $c_p/c = 1.14 \times 10^4$. Таким образом, в данном процессе ПЭ является сорбентом не хуже активных углей [4], несмотря на отсутствие у него в исходном состоянии соответствующих нанопор [19] и локальных центров сорбции на макромолекулах.

Отсутствие у ПЭ центров сорбции подтверждается характером равновесного распределения Ап между пленкой и жидким гептаном, который является низкомолекулярным гомологом ПЭ. Так, несмотря на весьма продолжительную экс-

позицию пленки ПЭ в гептановом растворе с концентрацией 10^{-6} моль/л Ан (что выше концентрации молекулярного раствора Ан в воде), в ней не было обнаружено никаких полос поглощения света. Приемлемая для регистрации оптическая плотность полос УФ-поглощения была получена при концентрации Ан в гептане 9.4×10^{-4} моль/л. Порция этого раствора, разбавленная в 10 раз чистым гептаном, имеет оптическую плотность 0.79 на $\nu_{\max} 28\ 100\ \text{см}^{-1}$ ($\epsilon_{\max} = 8500\ \text{л}/(\text{моль}\ \text{см})$).

Находящаяся в равновесии с таким раствором пленка ПЭ получает на частоте $28\ 100\ \text{см}^{-1}$ оптическую плотность 0.03, что соответствует концентрации Ан равной 8.0×10^{-4} моль/л. В расчете на аморфную фазу – 14×10^{-4} моль/л, что всего в 1.5 раза превышает концентрацию Ан в гептане и позволяет сделать заключение об отсутствии в ПЭ особых центров сорбции.

Обсуждая эволюцию спектральной картины у пленок ТАЦ и ПЭ (рис. 2), следует обратить внимание на плохо разрешенные УФ-полосы $36500\ \text{см}^{-1}$ и $37900\ \text{см}^{-1}$. Эти, отсутствующие у молекулярных растворов, полосы появляются у пленок ПЭ лишь после 120 ч экстракции на том этапе процесса, когда спектры мутности становятся более крутыми, как в пленке ТАЦ (см. на рис. 2 переход от спектра 8 к 9). Данные полосы не регистрируются при абсорбции сухого пара Ан (рис. 2, спектры 8, 10), но обнаруживаются вполне наглядно у пленок, испытывающих воздействие жидкой и парообразной воды.

Исходя из повышенной крутизны спектров мутности можно заключить, что под влиянием сорбированной воды кластеризация молекул Ан приводит со временем к образованию более мелких (и более дефектных) кристаллов по сравнению с ситуацией без воды. Не исключено, что новые полосы обусловлены возбуждением молекулярных экситонов в местах возникающих дефектов кристаллической решетки. Известно, что с экситонами связывают появление полос поглощения на длинноволновых склонах собственных полос у полупроводников [20] и у молекулярных кластеров (стеков) красителей [21].

Модель взаимодействия антрацена с водой

Кардинальное превосходство сорбционной емкости при распределении Аг-соединений между полимерами и водными растворами по сравнению с ситуацией, характерной для тех же полимеров и растворов Аг-соединений в спирте и гептане, заставляет обратиться к вопросу о роли воды и физическом состоянии в ней молекул мало растворимых Аг-соединений. Обращаясь к этой теме напомним, что молекулы гидрофобных органических соединений, длина которых превышает 0.6 нм относятся к практически нерастворимым в воде [4].

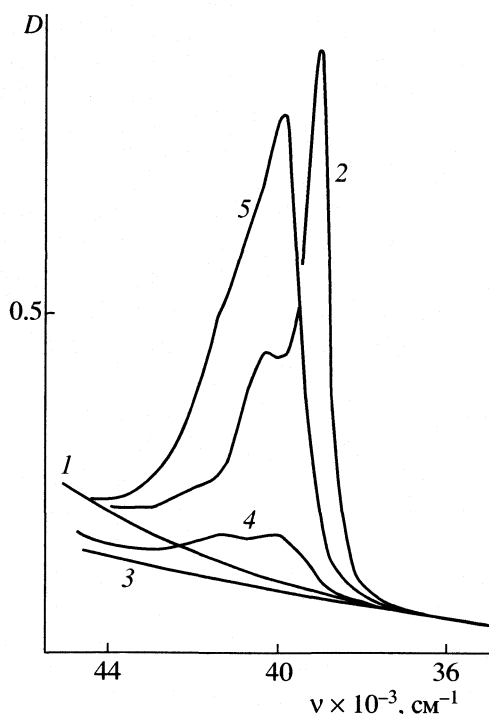


Рис. 4. Спектры УФ-поглощения растворов антрацена в пленке ПЭ (1, 2) и воде (3–5), зафиксированные в ходе экстракции из водного раствора за время 0 (1) и 24 ч (2), а также в равновесии с водой при 20 (4) и 70°C (5). Спектр (3) – фоновый, характеризует кварцевую кювету с водой.

Однако обладая даже очень плохой растворимостью, Аг-соединения, как мы уже видели, эффективно абсорбируются полимерами.

Рассмотрим характер смещения полос УФ-поглощения антрацена в воде и полимерах относительно их положения в гомогенных растворах в гептане (или гексане). На рис. 4 сопоставлены коротковолновые полосы электронного перехода ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{3u}$ в пленке ПЭ (спектр 2) и в насыщенном водном растворе при 20°C (спектр 4) и 70°C (спектр 5). Видно, что в воде максимум полосы значительно смещен в коротковолновую часть спектра относительно полосы в ПЭ и, кроме того, сама полоса размыта настолько, что у нее отсутствует разрешенная колебательная структура. Волновые числа максимумов этой полосы и трех длинноволновых полос имеют в разных средах следующие значения:

в гептане (гексане) – 39700, 29500, 28100, 26700 см^{-1} ;

в ПЭ – 39250, 29300, 27900, 26500 см^{-1} ;

в воде – 40000, $\approx 29\ 500$, $\approx 28\ 000$, $\approx 26\ 600\ \text{см}^{-1}$.

Отметим, что длинноволновые полосы УФ-поглощения Ан в водных растворах не видны при 20°C, а при 70°C их оптическая плотность не превышает 0.03. Их положение определяется неточно, но очевидно, что по сравнению с ними корот-

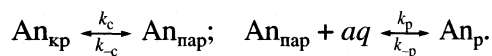
коволновая полоса более чувствительна к природе растворителя. Надо сказать, что характерное для 70°C отношение оптических плотностей $D(40000)/D(28000)$ по своему значению очень близко к соответствующему отношению $D(39700)/D(28100)$ в гептане, что свидетельствует о наличии в воде в этих условиях именно молекулярной дисперсии антрацена.

Известно, что увеличение полярности среды в гомогенных растворах вызывает смещение полос $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в длинноволновую область спектра [22]. Однако в воде относительно гептана наблюдается гипсохромное смещение этой полосы на 300 см^{-1} в коротковолновую область.

Такое поведение можно объяснить тем, что каждая молекула антрацена взаимодействует с водой по гидрофобному типу, структурируя вокруг себя сольватную оболочку–капсулу, в которой протоны воды ориентированы в направлении молекулы Ан. Образующийся в непосредственном окружении молекулы Ан слой положительно заряженных протонов, по-видимому, создает определенные препятствие за счет сил электростатического притяжения для электрона, испытывающего переход в акте поглощения света. В таком случае можно ожидать, что наиболее сильное электростатическое противодействие со стороны слоя протонов капсулы будет сопутствовать переходу, поляризованному вдоль длинной оси Ан-молекулы. Вследствие этого соответствующий акт поглощения света потребует повышенной энергии.

Образование агрегата “молекула Ан–водная капсула” уменьшает энтропию системы относительно гомогенного раствора. Стабилизация данной структуры обусловлена тем, что уплотнение и близкое расположение полярных молекул растворителя создает возможность рассредоточения заряда и уменьшения энтальпии [23]. В результате этого энергия Гиббса снижается и агрегат получает относительную устойчивость.

Рассматривая процесс растворения кристаллов антрацена в воде с точки зрения термодинамики следует учесть, что повышение температуры увеличивает растворимость. Процесс растворения обратим, и охлаждение раствора снижает интенсивность полосы УФ-поглощения: на рис. 4 спектр 5 при этом переходит в 4. Такая трансформация свидетельствует о положительном изменении энтальпии в равновесном процессе растворения кристаллов. Это равновесие можно описать в общем виде с помощью схемы, включающей в себя обратимые акты сублимации молекул из кристаллов ($An_{кр}$) в парообразное состояние ($An_{пар}$) и обратно (соответствующие константы скорости k_c и k_{-c}), а также акты перехода из пара в раствор (An_p) и обратно (соответствующие константы скорости k_p и k_{-p}):



Предполагая, что удельная скорость сублимации постоянна при заданной температуре, можем использовать уравнение, связывающее концентрацию малорастворимых веществ с температурой [24]:

$$\ln(An_{p,2}/An_{p,1}) = \ln(D_2/D_1) = (\Delta H_c/R)(T_1^{-1} - T_2^{-1}),$$

где $\Delta H_c = (\Delta H_c + \Delta H_p)$ – приращение энтальпии брутто процесса растворения кристаллов, ΔH_c и ΔH_p – приращения энтальпий равновесной сублимации и растворения пара.

Используя экспериментальные значения (рис. 4) оптических плотностей $D_2 = 0.68$ (70°C) и $D_1 = 0.07$ (20°C), получаем $\Delta H_c = 37.7 \text{ кДж/моль}$.

Положительная величина ΔH_c , характеризующая увеличение растворимости антрацена в воде при повышении температуры, отражает то, что основной вклад в растворение вносит процесс сублимации Ан из кристаллов ($\Delta H_c > 0$). Факт такой сублимации доказывается наблюдавшейся нами при 20°C сорбцией паров Ан пленками ПЭ, находящимися над кристаллами ($T_{пл} 217^\circ\text{C}$) и над содержащим кристаллы Ан водным слоем. Сам же процесс сублимации обеспечивается значительным увеличением энтропии антрацена ($\Delta S_c > 0$).

Переход молекул антрацена из парообразного состояния в раствор осуществляется, как отмечалось, с уменьшением энтропии системы ($\Delta S_p < 0$) вследствие иммобилизации молекул Ан внутри агрегатов из упорядоченных молекул воды. В этом случае движущая сила образования молекулярного раствора Ан обусловлена снижением энтальпии образующихся сольватных агрегатов из молекул воды, включающих в себя молекулы Ан (ΔH_p). Таким образом, в процессе растворения антрацена молекулы воды ведут себя наподобие поверхностно-активного соединения и при достаточно высокой температуре стабилизируют гидрофобные молекулы Ан в форме коллоидных частиц наименьших размеров.

Снижение температуры, как известно, увеличивает межфазное натяжение в гетерогенных системах, повышая суммарный запас ненасыщенной поверхностной энергии [18]. Раствор молекул антрацена, являющийся одновременно дисперсией наименьших коллоидных частиц Ан с развитой межфазной поверхностью, компенсирует такое повышение энергии за счет уменьшения суммарной поверхности путем слияния в кластеры и кристаллы Ан. Поэтому при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ в равновесной смеси антрацена с водой преобладает мелкокристаллическая суспензия Ан, а сам процесс диспергирования суспензии до отдельных молекул является эндотермическим.

*Ar-молекулы – оптические зонды
на структуру окружения*

Находясь в водяной капсуле, молекула гидрофобного НМС испытывает на себе не только дисперсионные силы притяжения, но также и дисперсионные близкодействующие силы отталкивания от стенок капсулы. Фактически в такой капсуле воспроизводятся те же условия, что и в нанопорах полимерно-цепочечной губки [6–14]. В нанопорах макромолекулярной губки и в сольватных капсулах водных растворов дисперсионные силы отталкивания наводят на молекулах гидрофобных примесей собственную поверхность, наделяя эти молекулы свойствами коллоидных частиц с предельно высоким фактором дисперсности.

Из сказанного выше вытекает, что спектральное положение УФ-полос молекул Ar-соединений, находящихся в более или менее устойчивых водяных капсулах–нанопорах, зависит от противодействия сил двух типов. С одной стороны, дисперсионные силы, отталкивающие Ar-молекулу от стенок капсулы в объем нанопоры и наделяющие Ar-молекулу собственной поверхностью, эквивалентны воздействию внешнего давления, под влиянием которого полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов смещаются в длинноволновую область спектра [25]. Следует ожидать, что эффект такого силового воздействия (первого рода) проявится наиболее чисто в капсулах–нанопорах, не имеющих полярных групп. Именно этим можно объяснить смещение длинноволновых полос УФ-поглощения антрацена в матрице ПЭ на 200 см^{-1} (а коротковолновой – на 450 см^{-1}) относительно полос в гептане (гексане). С другой стороны, наличие заряженных протонов в водяных капсулах оказывает электростатическое противодействие электронным переходам, поляризованным вдоль осей Ar-молекул. В результате этого энергия поглощаемого кванта света увеличивается, а соответствующая полоса смещается в коротковолновую часть спектра (эффект второго рода).

У водных растворов антрацена эффект второго рода оказывается более сильным для перехода ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{3u}$, поляризованного вдоль длинной оси в плоскости молекулы. В случае перехода ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$, поляризованного вдоль короткой оси в плоскости молекулы, оба указанных эффекта, по видимому, почти компенсируют друг друга.

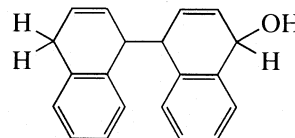
Наблюдаемое для насыщенного при 70°C водного раствора An соотношение оптических плотностей в максимумах полос 40000 и 28000 см^{-1} практически совпадает с таковым в гептановом растворе. Это свидетельствует о наличии молекулярного раствора и отсутствии кластеров типа димеров, тримеров, тетрамеров, стабилизированных внутри общей сольватной оболочки (такие кластеры называются также “контактными ассо-

циатами” [26], но в случае с молекулами An они не обладают УФ-поглощением в области 40000 см^{-1} [15]). Можно предположить, что в равновесном водном растворе An при 70°C доминируют “сольваторазделенные ассоциаты” [26], отвечающие за уширение полосы 40000 см^{-1} и за исчезновение у нее разрешенной колебательной структуры (рис. 4, спектры 4, 5). В то же время при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ доминируют, как отмечалось, кластеризованные агрегаты антрацена.

В отличие от антрацена, нафталин обладает значительно более высокой растворимостью ($\approx 2.6 \times 10^{-4}$ моль/л) в воде, и УФ-поглощение его растворов легко регистрируется в обычных кварцевых кюветах (рис. 1, спектры 1–4). Изменение растворителя отражается на спектральном положении максимума его УФ-полосы следующим образом: 36300 см^{-1} в гексане, 36200 см^{-1} в воде, 36000 см^{-1} в пленках ТАЦ, ПЭ, ПК. Такое смещение в длинноволновую область относительно положения в гептане можно связать с силовым эффектом первого рода, преобладающим над эффектом второго рода не только в полимерах, но и в воде. На основании данного факта можно заключить, что полимеры и вода должны наделять молекулы нафталина свойствами простейших коллоидных частиц с их склонностью к образованию “ассоциатов”.

Прямое подтверждение наличия ассоциатов нафталина в водной среде получено при изучении фотохимического превращения нафталина в воде и водно-метанольных смесях в [27]. Установлено, что фотовозбуждение нафталина в спирте приводит лишь к незначительному увеличению интенсивности УФ-поглощения и протекает с очень низким квантовым выходом $\gamma \sim 10^{-5}$. Наоборот, в ходе фотопревращения в воде УФ-поглощение быстро исчезает в результате образования нерастворимого соединения и величина γ превышает 4×10^{-2} .

График зависимости γ от состава водно-метанольной смеси приведен на рис. 5 (из него видно, что данный процесс протекает только в смесях с составом вода : метанол ≥ 1). Процесс, как показано в [27], соответствует тримолекулярной реакции. Последняя включает в себя образование эксиплекса с переносом заряда, состоящего из синглетно-возбужденной и невозбужденной молекул нафталина, и последующее присоединение молекулы воды. Продукт реакции



(практически нерастворимый в воде) образуется не за счет диффузионных встреч возбужденных и невозбужденных молекул, а при возбуждении мо-

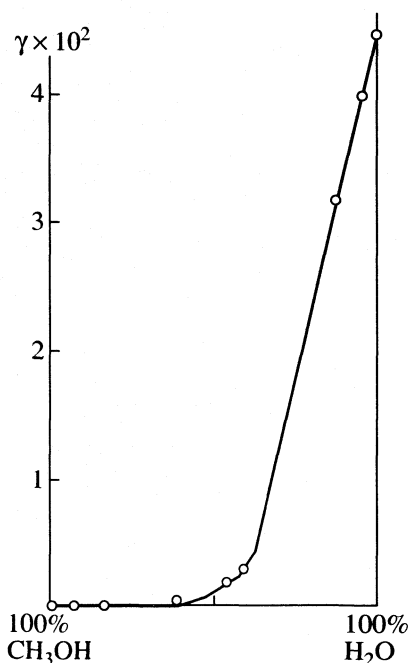


Рис. 5. Зависимость квантового выхода фотохимического превращения нафталина в водно-метанольных смесях от состава смесей.

лекул нафталина в уже существующих “ассоциатах”. Это заключение вытекает из того факта, что скорость дезактивации синглетно-возбужденных молекул нафталина на два порядка больше скорости встреч даже при максимальной диффузионной константе 10^{10} л/(моль с), свойственной водным растворам [28].

Модель абсорбции

Полученные результаты позволяют сделать заключение, что абсорбция полимерами из воды мало растворимых Ag-соединений осуществляется вне зависимости от наличия в макромолекулах специфических группировок, которым можно было бы приписать роль сорбционных центров. Действительно, наблюдаемая картина качественно одинакова для стеклообразных в отсутствие воды ТАЦ, ПК, ПММА, ПК-4, имеющих полярные группы, а также для высокоэластического ПЭ и стеклообразного ПС, не имеющих полярных групп. Указанные полимеры существенно отличаются по степени гидрофильности [1–3], но несмотря на это в них в результате абсорбции концентрируются и полярные, и неполярные Ag-соединения.

Следует подчеркнуть, что на основании результатов классических сорбционных методик указанные полимеры отнесены к непористым объектам [19]. Это отнесение согласуется с результатами, полученными методами аннигиляции позитрония

и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, позволившими установить наиболее характерные радиусы матричных пустот, соответствующих субнанопорам. Так, радиусы пустот в ПММА, ПС, ТАЦ, ПК и ПЭ равны соответственно 0.27 [29], 0.29 [30], 0.328 [31], 0.3 [32], 0.29–0.3, нм [33]. Такие субнанопоры не доступны практически для всех органических молекул [4]. Между тем, процесс абсорбции во всех случаях реализуется для Ag-соединений, у которых размеры молекул превышают 0.7 нм.

В данном случае можно провести аналогию с водой, растворяющей гидрофобные молекулы Ag-соединений в той степени, которую способна обеспечить структурная реорганизация жидкой фазы и термодинамическая устойчивость водных капсул-нанопор, стабилизирующих примесные молекулы в состоянии с повышенной энергией Гиббса.

Проникая в полимерную молекулярно-цепную губку, начиненную тесными нанопорами, абсорбируемые молекулы (например, Ag-соединений, воды и других НМС) более или менее активно реструктурируют губчатое окружение, создавая для себя соразмерные нанопоры. При этом индуцированные дисперсионными силами поверхности раздела между стенками нанопор и молекулами НМС увеличивают энергию Гиббса сорбата и создают движущую силу для слияния молекул примесей в кластеры и более крупные частицы [10–13].

В настоящей работе факт образования коллоидных частиц из абсорбированных молекул четко наблюдался в опытах по абсорбции паров антрацена пленками частично-кристаллического ПЭ. В этих пленках абсорбция протекала в участках полимера, находящих в высокоэластическом состоянии. Влияние воды здесь не было таким значительным, как в случае стеклообразного ТАЦ. Стеклообразный ТАЦ получал способность эффективно абсорбировать антрацен только в присутствии воды или ее пара. В данном случае абсорбированная вода играла роль главного компонента, определявшего движущую силу и скорость абсорбции. Исходя из экспериментальных результатов настоящей работы и данных [6–13], необходимо выделить несколько общих аспектов функционирования полимеров в качестве сорбентов.

Структурно-механический аспект абсорбции НМС

В соответствии с [8–13] процессы абсорбции и кластеризации НМС протекают в результате перестройки молекулярно-цепной субнанопористой губки в нанопористый сорбент непосредственно в ходе абсорбции молекул НМС. (Отметим, что известные всем микропористые адсорбенты с жестким губчатым каркасом фактически тоже являются нанопористыми, причем нанопоры в этих адсорбентах уже изначально существуют в виде структурных пустот, соразмерных с молеку-

лами НМС. В дальнейшем мы будем использовать для них исторически сложившийся термин “микропористый” с целью отличия от гибкоцепных систем, образующих занятые сорбатом нанопоры в результате реструктуризации и рассматриваемых нами как абсорбенты.)

Молекулярно-цепная губка является составной частью надмолекулярной структуры некристаллической полимерной фазы. Она существует в виде зерен (с размерами порядка сотен ангстрем), заполняющих ячейки непрерывного пространственного каркаса, составленного из паракристаллических доменов (*p*-каркаса). Цепи внутри губчатых зерен не достигают наиболее плотной упаковки в силу привязки к доменам *p*-каркаса и находятся в состоянии стационарного растяжения и пониженной когезии, что соответствует наличию у стеклообразных полимеров повышенной внутренней энергии по сравнению с их жидкими мономерами [34]. По этой причине в губчатых зернах остаются тесные субнанопоры с размерами от длины химической связи до толщины полимерной цепи.

Несоответствие размеров субнанопор и молекул сорбируемых НМС не мешает абсорбции, если молекулы НМС не слишком велики, и абсорбция осуществляется в тех или иных масштабах за счет перестройки губки в ячейках *p*-каркаса. При этом каркасная структура, резко ограничивая типичный для жидких растворов комбинаториальный обмен молекул НМС и звеньев губки местоположениями, выводит на первый план структурно-механические факторы.

Абсорбированная губчатым зерном молекула НМС создает для себя пространство, оттесняя ближайшие звенья цепей и организуя из них капсулу соразмерной с собой нанопору. Давление молекулы НМС на капсулу передается на выходящие из капсулы “хвосты” цепей, которые выполняют роль стабилизирующей бахромы благодаря изменению конформации и вносят свой вклад в общую энтропию системы.

Внутри капсулы сорбированная молекула получает свойство, отсутствующее в гомогенных газообразных и жидких системах, превращаясь по сути дела в элемент ядра простейшей коллоидной частицы (протомицеллы). Между сорбированной молекулой и капсулой возникает промежуточная тонкая прослойка пустоты, поддерживаемая дисперсионными электромагнитными силами. Дисперсионные силы обеспечивают, с одной стороны, притяжение молекулы НМС к стенкам капсулы-нанопоры, увеличивая внутреннее давление в ядре протомицеллы, с другой стороны, не позволяют осуществиться полному контакту.

В качестве примера отметим известный факт аддитивного суммирования объемов компонентов в условиях равновесной абсорбции воды (2%)

стеклообразными пленками ПММА [35]. Из этой аддитивности следует, что молекулы воды не заполняют имеющихся в полимере пустот, но раздвигают цепи, сохраняя свои жидкофазные ван-дер-ваальсовские размеры и перенося в полимер свое жидкофазное внутреннее давление. Поскольку внутреннее давление в сухом стеклообразном ПММА почти вдвое ниже по сравнению с жидким мономером [34], то выходит, что молекулы воды повышают внутреннее давление в капсулах-нанопорах протомицелл, обеспечивая в них характерный для жидкой воды баланс сил притяжения и отталкивания.

Отмеченный факт позволяет применить известное уравнение изотермы сжатия жидкой воды (уравнение Тэта [36]) для оценки величины давления, действующего при сближении молекулы воды со стенкой капсулы-нанопоры. Делая необходимые вычисления нетрудно установить, что уменьшение ван-дер-ваальсовского расстояния между центрами молекул воды на 0.01 Å осуществляется под давлением гидростатического сжатия 500 атм. Поскольку молекулы воды в ПММА находятся под тем же внутренним давлением, что и в воде, то это означает, что отклоняясь внутри капсул-нанопор от положения равновесия даже на сотые доли ангстрема молекулы воды попадают одновременно под давление отталкивания в сотни атмосфер.

Таким образом, в результате абсорбции НМС в цепочечной губке возникает коллоидная система протомицелл. В этой системе давление примесных молекул на капсулы протомицелл уравновешивается противодействием со стороны упруго сжатых отрезков цепей, оформляющихся в виде бахромчатых слоев и опирающихся на домены *p*-каркаса. Данная структурно-механическая модель позволяет составить картину абсорбции в терминах термодинамики.

Структурно-термодинамический аспект абсорбции

Будем исходить из того, что образование протомицеллы в цепочечной губке можно описать в виде последовательности актов термофлуктуационного появления пустой капсулы необходимого размера с поглощением некоторого количества теплоты, внедрения молекулы НМС в пустую капсулу и реструктуризации цепей, исходящих из капсулы, в бахромчатый слой протомицеллы (при этом выделяется некоторое количество теплоты вследствие увеличения энергии когезии, т.е. понижения внутренней энергии системы).

Предположим, что после завершения абсорбции в губке устанавливается стационарное число протомицелл, а образовавшуюся систему капсул-нанопор представим как систему микропор квазитвердого адсорбента. В таком приближении изменение потенциала Гиббса в результате абсорб-

ции полимером n молей НМС можно записать в виде суммы парциальных величин:

$$\Delta G_{\text{abs}} = \Delta G_{\text{pc}} + \Delta G_{\text{fr}} + \Delta G_{\text{c,f}} + \Delta G_{\text{vc}} + \Delta G_{\text{c,ad}}, \quad (1)$$

характеризующих соответственно p -каркас – ΔG_{pc} ; собирающиеся в виде бахромчатых слоев звенья губки – ΔG_{fr} ; звенья сформированных пустых капсул–нанопор – $\Delta G_{\text{c,f}}$ (систему пустых капсул, стабилизированных бахромчатыми слоями, можно определить как “виртуальный” микропористый адсорбент); молекулы абсорбированного НМС – ΔG_{vc} ; изменение потенциала Гиббса при заполнении “виртуального” микропористого адсорбента молекулами НМС – $\Delta G_{\text{c,ad}}$.

Отметим, что условию термодинамического равновесия соответствует равенство $\Delta G_{\text{abs}} = 0$. Учитывая это и определяя сумму $\Delta G_{\text{fr}} + \Delta G_{\text{c,f}} = \Delta G_{\text{re}}$ как характеристику процесса реструктуризации губки, перепишем (1) в расчете на 1 моль сорбата:

$$-(\Delta G_{\text{pc}}/n) = \Delta G_{\text{re}}/n + \Delta \mu_{\text{vc}} + \Delta \mu_{\text{c,ad}}. \quad (2)$$

В (2) слагаемое $\Delta G_{\text{vc}}/n = \Delta \mu_{\text{vc}}$ соответствует изменению химического потенциала летучего НМС в результате абсорбции. Слагаемое

$$\Delta G_{\text{c,ad}}/n = \mu_{\text{c,ad,n}} - \mu_{\text{c,ad,0}} = \Delta \mu_{\text{c,ad}} \quad (3)$$

представляет собой разность химических потенциалов нанопористого квазитвердого адсорбента при переходе из “виртуального” состояния с пустыми капсулами ($\mu_{\text{c,ad,0}}$) в состояние с занятыми нанопорами ($\mu_{\text{c,ad,n}}$). Молекулярная масса ($M_{\text{c,ad}}$) “виртуального” адсорбента соответствует молекулярной массе пустой протомицеллы $M_{\text{c,ad}} = n_{\text{link}} \cdot M_{\text{link}}$, где n_{link} и M_{link} – соответственно число цепных звеньев и молекулярная масса звена в протомицелле.

Предельное число молей протомицелл в квазитвердом адсорбенте соответствует предельному числу молей n_{∞} абсорбированного НМС, поэтому можно записать: $M_{\text{c,ad}} = n_{\text{link,fr}} \cdot M_{\text{link}}/n_{\infty}$, где $n_{\text{link,fr}}$ – число всех цепных звеньев губки, участвующих в реструктуризации. Принимая, что процесс реструктуризации полностью завершается в условиях осмотического равновесия при сорбции предельной величины n_{∞} (при относительном давлении пара сорбата $p/p_0 = 1$) можем записать равенство:

$$\Delta G_{\text{c,ad},\infty}/n_{\infty} = \mu_{\text{c,ad},\infty} - \mu_{\text{c,ad,0}} = 0. \quad (4)$$

В данном случае квазитвердый адсорбент, имеющий молекулярную массу $M_{\text{c,ad}}$ становится тождественным предельно заполненному реструктурированному губчатому адсорбенту. Учитывая, что при промежуточных заполнениях губки величина $\Delta \mu_{\text{c,ad}}$ (3) тоже является характеристикой одновременно и реструктурирующегося губчатого адсорбента и квазитвердого адсорбен-

та, можем для ее вычисления использовать формулу: полученную в [37] для твердого микропористого адсорбента:

$$-\Delta \mu_{\text{c,ad}} = \Phi = \int_{p/p_0=0}^{p/p_0} (n/n_{\infty}) RT d \ln(p/p_0). \quad (5)$$

Отметим, что в системе “микропористый адсорбент–НМС” сорбционное равновесие обеспечивается за счет повышения химического потенциала растворителя (вакансий) под действием осмотического давления Φ/W_0 , где W_0 – объем исходных вакансий, определяемый по предельной величине абсорбции [38]. В отличие от микропористого адсорбента, полимерная цепная губка изначально не имеет нанопор (“вакансий”) соответствующих размеров. Последние, как было сказано, формируются в ходе осмоса с использованием пустоты, генерируемой в губке при термических флуктуациях под давлением молекул НМС. Иначе говоря, в системе полимер–НМС растворителем является “структурно-лабильная” пустота, капсулы протомицелл выполняют роль полупроницаемых мембран, а парциальный мольный объем пустоты как растворителя равен парциальному мольному объему V сорбируемого компонента. Поскольку пустота вносится в полимер сопряженно с сорбатом, последний можно рассматривать как сопряженный с пустотой растворитель.

В соответствии со сказанным, величину осмотического давления в губке можно описать известным термодинамическим уравнением [39]: $\pi = \Delta \mu_{\text{c,ad}}/V$, причем оно будет эквивалентно механическому давлению набухания губки в полимерах, сохраняющих исходную жесткость своего паракристаллического каркаса. Полученное для микропористых адсорбентов уравнение Гиббса–Дюгема [37] $n_{\text{ad}} d\mu_{\text{ad}} + n_{\text{vc}} d\mu_{\text{vc}} = 0$ ($T = \text{const}$) в случае молекулярно-цепной губки после интегрирования дает равенство

$$\Delta \mu_{\text{ad}} + \Delta \mu_{\text{vc}} = 0, \quad (6)$$

так как $n_{\text{ad}} = n_{\text{vc}}$, и поэтому (2) применительно к осмотическому равновесию трансформируется к виду $-(\Delta G_{\text{pc}}/n) = \Delta G_{\text{re}}/n$.

На основании данного рассмотрения можно заключить, что снижение химического потенциала полимера в результате абсорбции (5) сочетается с эквивалентным увеличением химического потенциала сорбата (6). Поэтому величина $RT \ln(p/p_0)$, постулируемая обычно как изменение химического потенциала сорбированного полимером НМС, не является таковой, а соответствует работе реструктуризации губки: $\Delta G_{\text{re}}/n$.

Система, сформированная из одних только одномолекулярных протомицелл, неустойчива вследствие склонности протомицелл к коалесценции.

Дело в том, что капсулы протомицелл стремятся сжаться под влиянием действующего в них поверхностного натяжения σ , но этому препятствуют локализованные в них молекулы сорбата. Испытывая всестороннее сжатие в поле дисперсионных сил, молекулы сорбата создают эквивалентное по величине поверхностное давление на капсулы и, как уже отмечалось, сами могут рассматриваться как коллоидные частицы с собственной наведенной поверхностью и поверхностным натяжением σ . Внутреннее давление в этих частицах $P = \pi + 2\sigma/r$ складывается из давления со стороны губки (π) и лапласовского давления ($2\sigma/r$) [18], причем их фактор дисперсности, равный отношению поверхности к объему, всегда больше чем у молекулярных кластеров. Система из n протомицелл с единичными молекулами сорбата имеет более развитую поверхность по сравнению с системой из m кластерных мицелл, каждая из которых содержит k молекул ($n = mk$).

Воспользовавшись формулой [18] $G_d - G_0 = 2\sigma V/r_d$ (где G_d – потенциал Гиббса дисперсной частицы с искривленной поверхностью и, G_0 – потенциал тела с плоской поверхностью, r_d – радиус кривизны дисперсной частицы), получим свидетельство более высокой устойчивости кластеров: $G_{\text{cap, cl}} - G_{\text{cap, pm}} = 2\sigma V(1/r_{\text{cap, cl}} - 1/r_{\text{cap, pm}}) < 0$ (здесь радиус капсулы с кластером $r_{\text{cap, cl}}$ больше радиуса капсулы с одной молекулой $r_{\text{cap, pm}}$). Самопроизвольный процесс кластеризации приведет к тому, что губчатая матрица полимера будет включать в себя смесь протомицелл и кластеров.

Структурно-кинетический аспект абсорбции

Из рассмотренного материала следует, что сорбированные полимером молекулы НМС взаимодействуют термомеханически со всеми цепными звеньями, составляющими каркасно-мицеллярную систему, причем флуктуационно пульсирующая в условиях осмоса пустота поступает внутрь протомицелл, обеспечивая молекулам НМС определенную подвижность и возможность кластеризоваться.

Структурно-механическая лабильность капсул протомицелл создает условия для кооперирования энергии случайных (броуновских) колебаний цепей, связывающих капсулы друг с другом и с доменами p -каркаса губчатых зерен. Некоторые броуновские колебания, добегаая до капсул по цепям бахромы, поглощаются или продолжают путешествовать по губке, но при совпадении на капсуле нескольких достаточно энергичных колебаний капсула может увеличиваться в размерах настолько, что открываются пути для миграции молекул НМС по матрице.

Появление периодических термофлуктуационных пульсаций четко прослеживается по усилению подвижности цепных звеньев в локальных зонах губки. Так, опыты с образцами спин-мече-

ных ПММА и полистирола обнаружили характерное изменение спектра ЭПР метки в результате абсорбции этими полимерами жидких растворителей и нерастворителей [40]. Во всех случаях эффект пульсаций фиксировался по наличию определенной доли меток, обладающих одинаковым ЭПР-спектром с узкими линиями и с тем же временем корреляции $(1-8) \times 10^{-10}$ с, что и при абсорбции растворителей. В системе “ПММА–нерастворитель” эти доли составили 100% с метанолом и циклогексаном, 40% – с 3-метилпентаном и n -деканом, 10% – с водой.

Установленная в [40] картина не отвечает модели гомогенного раствора, но может быть понята с учетом функционирования губки, структурированной в каркасно-мицеллярной системе. В частности, при абсорбции воды, плохо смачивающей гидрофобные ПММА и ПС, образуются нанопоры с относительно небольшими наноклапями. В этом случае высокая жесткость матрицы ограничивает объем флуктуационных зон ближайшим окружением кластерных капсул. Используя формулу $\pi = \Delta\mu_{\text{c, ad}}/V$, можно вычислить давление набухания губки (≈ 1350 атм.) в пленках ПММА, находящихся в контакте с водой ($T = 298$ К, абсорбция $\approx 2.5\%$, приблизительно прямая пропорциональная зависимость абсорбции от p/p_0). Давление набухания, по-видимому, ограничивает объемы пульсаций наноклапель, являясь причиной известного факта уменьшения коэффициента диффузии воды в ПММА при увеличении относительного давления пара [35].

В то же время хорошо смачивающие жидкости образуют в губке относительно крупные наноклапьи и, снижая жесткость системы, обеспечивают флуктуационные пульсации большого числа цепных звеньев.

Наши опыты с антраценом показали, что процессы абсорбции и кластеризации чутко реагируют на флуктуационную динамику молекулярно-цепной губки, причем их практическое отсутствие в пленках сухого ТАЦ указывают на крайне низкую вероятность достаточно больших флуктуаций в жесткой матрице. Относительно большие флуктуации, приводящие к раскрытию супернанопор появляются при наличии в ТАЦ пластификаторов [11], а также под влиянием абсорбированной воды, чьи малоразмерные молекулы легко проникают в губчатую систему и образуют в ней наноклапьи.

Можно думать, что находящиеся в наноклапьях молекулы воды взаимодействуют со стенками капсул по гидрофобному типу, собираясь в упорядоченных слоях наподобие слоев в водных растворах молекул и водных суспензиях антрацена. Нанопоры с наноклапьями, как уже отмечалось, пульсируют в ходе флуктуаций до размеров супернанопор. В ходе пульсаций происходит сжатие

окружающей супернанопору зоны губки и содержимое сжатой зоны перемещается в образовавшуюся супернанопору. В результате этого ускоряется динамика обмена воды и захваченных ею молекул антрацена между нанопорами.

В ходе рассмотренных флуктуаций гидрофобные молекулы антрацена вытесняют воду из нанопор ТАЦ и ПЭ. В силу своей гидрофобности молекулы Ап испытывают более слабые силы отталкивания от гидрофобных стенок капсул по сравнению с молекулами лиофобной воды. Процесс вытеснения воды из полимерных нанопор антраценом благоприятен и по той причине, что он сопровождается возрастанием энтропии вследствие разрушения слоев воды, гидрофобно структурированных у стенок нанопор и вокруг молекул антрацена, и перехода воды из этих слоев в окружающий полимеры водный раствор антрацена.

В отсутствие ароматических соединений в среде, окружающей пленки, протекает обратный процесс вытеснения ароматических соединений [8, 10, 11]. Он, как мы уже отмечали, наблюдается также при высыхании влажных полимерных пленок с нафталином, накопленным в ходе абсорбции из водных растворов.

Характерно, что стеклообразные пленки ТАЦ, ПММА и ПК, в которые нафталин был введен из растворов в метиленхлориде или хлороформе, не обнаруживают его потери при температуре ~20°C ни в воде, ни на воздухе в течение многих недель. Такая устойчивость объясняется участием растворенных малолетучих примесей в процессе самосборки каркасно-мицеллярной структуры на этапе испарения летучего растворителя. Дело в том, что, замещая улетающий из формирующейся губки растворитель, примесь способствует образованию более упорядоченной укладки сегментов полимерных цепей в доменах надмолекулярного каркаса [12, 13],

Пленки, приготовленные при изначальном отсутствии малолетучего Аг-соединения в жидком растворе, как видно, отличаются менее совершенной каркасно-мицеллярной структурой некристаллической матрицы и более податливы к возмущающему действию сорбируемой воды. Проникая в структурно менее укрепленную цепочно-губчатую матрицу, молекулы воды легче кластеризуются и легче реструктурируют губку, открывая проходы и создавая достаточно крупные нанопоры для молекул Аг-соединений.

В термомеханически более податливой губке увеличивается частота объемных пульсаций нанопор, повышается скорость абсорбции и накопления плохо растворимых в воде соединений, но с другой стороны, активизируется десорбция достаточно летучих соединений во время высыхания пленок на воздухе.

Таким образом, экстракция полимерами из воды трудно растворимых в ней ароматических соединений может достигать эффективности, свойственной активным углям. Она обусловлена наложением двух факторов, а именно, реструктуризацией цепочно-губчатых зон некристаллической полимерной фазы в состояние нанопористого адсорбента и реструктуризацией воды в ближайших окрестностях вокруг гидрофобных ароматических молекул.

Второй фактор наделяет растворенные в воде молекулы повышенной энергией Гиббса и стремлением снизить эту энергию всеми возможными путями: кластеризацией в объеме воды, выделением на межфазную поверхность и миграцией вслед за водой, абсорбируемой цепочно-губчатой полимерной матрицей, в образующиеся нанопоры. Вытесняя воду из занимаемых нанопор, примесные молекулы способны образовывать кластеры непосредственно в объеме некристаллической полимерной фазы и расти до достаточно крупных агрегатов.

Таким образом, распределение молекул малорастворимых гидрофобных Аг-соединений между водой и полимерами можно рассматривать как распределение между двумя молекулярно организованными фазами. С одной стороны, это вода с весьма лабильной цепной губкой, образованной за счет относительно слабых водородных связей; с другой – фаза полимеров, цепная губка которой образована за счет значительно более прочных химических связей между мономерными звеньями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заиков Г.Е., Иорданский А.Л., Маркин В.С. Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1984. 237 с.
2. Iordanskii A.L., Rudakova T.E., Zaikov G.E. Interaction of Polymers with Bioactive and Corrosive Media. Utrecht, The Netherlands: VSP, 1994. 298 p.
3. Polischuk A.Ya., Zaikov G.E. Multicomponent Transport in Polymer Systems for controlled release. N. Y.: Gordon and Breach Publishers, 1996. 234 p.
4. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 255 с.
5. Papadokostaki K.G., Petropoulos J.H. // J. Polymer Sci. 1994. В. V. 32. № 6. P. 2347.
6. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 1. С. 3.
7. Михеев Ю.А., Заиков Г.Е. // Там же. 2000. Т. 69. № 3. С. 249.
8. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 346.
9. Михеев Ю.А., Заиков Г.Е. // Там же. 1999. Т. 41. № 5. С. 852.
10. Михеев Ю.А. Супрамолекулярные гетерофазно-кинетические модели цепных реакций "аморф-

- ных” полимеров. Дисс. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ им. Н.Н. Семенова, 2001. 89 с.
11. *Mikheev Y.A., Guseva L.N.* // *Rus. J. Phys. Chem.* 2000. V. 74. Suppl. 3. S. 460.
 12. *Мухеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е.* // *Хим. физика.* 1996. Т. 15. № 1. С. 7.
 13. *Mikheev Y.A., Guseva L.N., Zaikov G.E.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1998. V. 67. P. 1693.
 14. *Мухеев Ю.А., Гусева Л.Н.* // *Хим. физика.* 1991. Т. 10. № 5. С. 724.
 15. *Chandross E.A., Ferguson J., McRae E.G.* // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 45. № 10. P. 3548.
 16. *Щеголев С.Ю., Кленин В.И.* // *Оптика и спектроскопия.* 1971. Т. 31. № 5. С. 794.
 17. *Штерн Э., Тиммонс К.* *Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии.* М.: Мир, 1974. 295 с.
 18. *Фролов Ю.Г.* *Курс коллоидной химии.* М.: Химия, 1982. 400 с.
 19. *Тагер А.А., Цилипоткина М.В.* // *Успехи химии.* 1978. Т. 47. № 1. С. 152.
 20. *Тауц Я.* *Оптические свойства полупроводников в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.* М.: Мир, 1967. 73 с.
 21. *McRae E.G., Kasha M.* *Physical Processes in Radiation Biology / Ed. by L. Augenstein.* N. Y.: Acad. Press, 1964. P. 23–42.
 22. *Турро Н.* *Молекулярная фотохимия.* М.: Мир, 1967. 328 с.
 23. *Стрейтвизер Э.* *Теория молекулярных орбит для химиков-органиков.* М.: Мир, 1965. 435 с.
 24. *Курс физической химии. Т. 1 / Под ред. Я.И. Герасимова.* М.-Л.: 1964. С. 231.
 25. *Егоров Ю.П., Мойся Е.Г., Арьев И.А.* // *Теорет. и эксперим. химия.* 1967. Т. 3. № 6. С. 772.
 26. *Рыжиков Б.Д., Горбунова Л.Ю., Каравичева Т.П.* // *Журн. прикладной спектроскопии.* 1984. Т. 41. № 6. С. 1039.
 27. *Мухеев Ю.А.* *Фотохимические реакции нуклеофильного замещения и восстановления ароматических углеводородов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1966. 157 с.*
 28. *Колдин Е.* *Быстрые реакции в растворе.* М.: Мир, 1966. 309 с.
 29. *Mohamed H.F., El-Sayed A.M.A., Alb-Elsadek G.G.* // *Polym. Deg. Stab.* 2001. V. 71. № 1. P. 93.
 30. *Liu J., Deng O., Jean Y.C.* // *Macromolecules.* 1993. V. 26. № 26. P. 7149.
 31. *Kovarski A.L.* *Molecular Dynamics of Additives in Polymers.* Utrecht. VSP: The Netherlands, 1997. 276 p.
 32. *Floudas G., Higgins J.S., Meier G., Kremer F., Fisher E.W.* // *Macromolecules.* 1993. V. 26. № 7. P. 1676.
 33. *Lin D., Wang S.J.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1992. V. 4. № 16. P. 3331.
 34. *Bagley E.B., Scigliano J.M.* // *Polym. Eng. and Sci.* 1971. V. 11. № 4. P. 320.
 35. *Bueche F.* // *J. Polym. Sci. Lett.* 1954. V. 14. № 76. P. 416.
 36. *Мелвин-Хьюз Э.А.* *Физическая химия. Т. 2.* М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 619.
 37. *Беринг Б.П., Майерс А.Л., Серпинский В.В.* // *Докл. АН СССР.* 1970. Т. 193. № 1. С. 119.
 38. *Беринг Б.П., Серпинский В.В.* // *Известия АН СССР. Сер. хим.* 1974. № 11. С. 2427.
 39. *Тагер А.А.* *Физикохимия полимеров.* М.: Химия, 1978. 546 с.
 40. *Vekslı Z., Miller W.G., Thomas E.L.* // *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* 1976. V. 54. P. 299.

ТЕРМОИНАКТИВАЦИЯ, СТАБИЛЬНОСТЬ И АКТИВНОСТЬ ОЛИГОМЕРНЫХ ФЕРМЕНТОВ

© 2002 г. О. М. Полтораки, Е. С. Чухрай

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

Поступила в редакцию 15.01.2002 г.

Обсуждены результаты структурных и кинетических исследований диссоциативной инактивации олигомерных ферментов. Показано, что необратимой инактивации сложных белков предшествуют процессы разрушения структуры конформационного замка и обратимая диссоциация олигомера на составляющие протомеры. Экспериментально это проиллюстрировано данными кинетических исследований и математическим моделированием. Кинетические расчеты для димерных ферментов позволяют вычислить константу равновесия диссоциации димеров, а также константу скорости необратимой инактивации мономеров. Показано, что разрушение конформационного замка, много-точечного контакта между белковыми глобулами в олигомере при термоинактивации связано с последовательным разрушением этого контакта и возникновением промежуточных менее стабильных форм фермента. Отмечено, что индукционный период термоинактивации не сопровождается изменением активности, но при этом первичные стабильные олигомеры превращаются в лабильные, обратимо диссоциирующие формы. По данным рентгеноструктурного анализа установлено строение контактного участка для ряда олигомеров, и подтверждена ранее предложенная кинетическая схема инактивации олигомерных ферментов.

Большая часть ферментов представляют собой олигомеры и многие из них обладают различным уровнем каталитической активности в зависимости от олигомерного состава. Кинетическое изучение диссоциативной термоинактивации показало, что образование или распад межбелковых контактов в димерных и тетрамерных белках сопровождается существенными изменениями их каталитической активности [1–8]. Кинетические исследования были подтверждены данными гель-электрофореза и результатами седиментационного анализа [7, 8]. Рентгеноструктурный анализ таких олигомерных ферментов, как щелочная фосфатаза из *E. coli* (КФ 3.1.3.1) или β -галактозидаза (КФ 3.2.1.23) из того же источника, позволяет рассмотреть эту проблему со структурной точки зрения [9–17]. В настоящее время можно выделить три механизма влияния межбелковых контактов в димерах и тетрамерах ферментов на их активные центры.

1. Перекрытие функциональных свойств аминокислотных остатков, когда одни и те же аминокислотные остатки присутствуют как в межбелковом контакте, так и являются ключевыми составляющими активного центра фермента.

2. Стабилизация доменной структуры субъединиц при образовании ассоциата и фиксации оптимальной конформации активного центра только после образования олигомера.

3. Образование адсорбционных центров субстратов или эффекторов при участии аминокислотных заместителей, принадлежащих различным глобулам. Естественно, что при этом субъедини-

цы оказываются лишенными необходимых адсорбционных центров.

Функциональное перекрытие свойств аминокислотных остатков первичной структуры

В качестве характерного примера здесь можно привести щелочную фосфатазу. Анализ структуры межбелкового контакта [13] щелочной фосфатазы основанный на рентгеноструктурных данных [14], показал, что минимальное число кинетических стадий и число контактных участков в димере равно трем. При этом отмечено [14], что на стабильность фермента наибольшее влияние оказывают аминокислотные остатки Gln-410, Gln-411 и Gln-416. Разрушение всех нековалентных связей межбелкового контакта приводит к существенно изменению структуры петли 402–417 и полной потере каталитической активности. Эта петля содержит остаток His 412, который существенен для катализа, поскольку координирует ион Zn²⁺.

Каждая субъединица согласно [15] имеет форму клина и показана на рис. 1. Структура определена с использованием программы RASMOL. Элементы вторичной структуры формируют межбелковый контакт и участвуют в создании активного центра. Мономер щелочной фосфатазы асимметричен, а в димере субъединицы повернуты друг относительно друга на 180 град, образуя три пространственно разделенных контакта: I–III, II–II и III–I. Межбелковый контакт включает 32 аминокис-

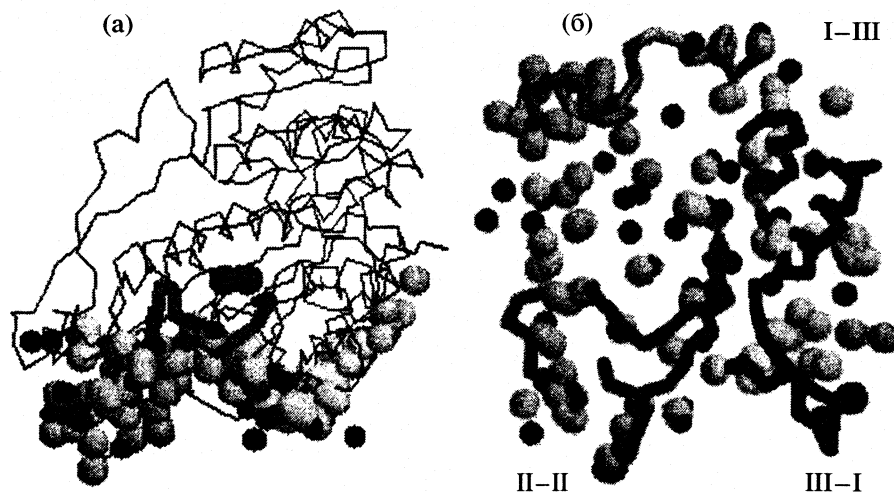
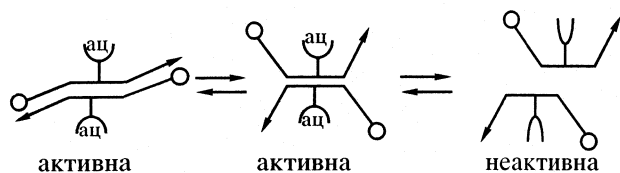


Рис. 1. Модель молекулы щелочной фосфатазы из *E. coli* на основании данных рентгеноструктурного анализа Брукхейвенского банка. а – Полипептидная цепь одной глобулы. Шариками обозначены атомы, вовлеченные в межбелковый контакт: серым цветом обозначены атомы, участвующие в образовании межглобулярных гидрофобных контактов, а черным – электроотрицательные атомы, участвующие в межглобулярных водородных связях. б – Межглобулярные контакты I–III и II–II для одной глобулы [10, 15].

кислотных остатка из каждой глобулы, которые формируют более чем 50 водородных связей и более 100 гидрофобных контактов. Два контакта I–III и III–I являются идентичными и расположены на периферии. Они пространственно отделены от активных центров. Внутренний контакт II–II содержит остаток His 412, который, как уже упоминалось, связан с ионами цинка в активном центре каждой субъединицы в димерной молекуле. Распад контакта II–II полностью инактивирует фермент: возникающие субъединицы являются неактивными. Схематически это выглядит так:



В гомодимере оба активных центра расположены на одной стороне. Очень важно, что некоторые элементы вторичной структуры контакта II–II вовлечены в формирование структуры активного центра. Структура контактов I–III и III–I может быть изменена без ущерба для активности фермента, тогда как незначительные изменения в структуре контакта II–II приведет к неизбежной инактивации фермента. Контакт II–II включает L 402–417 и LSL 367–386 элементов вторичной структуры. Согласно принятым обозначениям L означает “петлю” (loop), H – спиральный участок вторичной структуры, а S – β-стрэнд. Далее указываются номера остатков первичной структуры. Петля полипептидной цепи L 402–417 глобулы А взаимодействует с LSL 367–386 глобулы В и наоборот. Важно, что His-412 является элементом

активного центра и (вместе с His-331 и Asp-327) определяет положение важного для катализа иона Zn1.

Аминокислотный остаток Gln-411 глобулы А включен в формирование контакта (конформационного замка) и образует сильную водородную связь с Thr-381 глобулы В. Близко расположенный аминокислотный остаток Gln-416 глобулы А формирует водородную связь с Arg-62 (В). Одновременно, His-370, который (вместе с Asn-369, Ser-102 и Asp-51) определяет положение важного для катализа иона Zn²⁺, расположен внутри фрагмента LSL 367–386, который включает несколько аминокислотных остатков, формирующих конформационный замок.

Эти данные хорошо согласуются с результатами кинетических измерений, свидетельствующих о многоступенчатом изменении в конформационном замке и объясняют причины неактивности мономера при разрушении конформационного замка – контакта II–II щелочной фосфатазы.

Смешанный механизм (1 + 2). (Механизм функционального перекрытия свойств аминокислотных последовательностей первичной структуры и одновременной стабилизации доменной структуры субъединиц)

β-Галактозидаза из *E. coli* относится к наибольшим по размерам ферментам, изученным рентгеноструктурно. В ее гомотетрамере каждый протомер содержит 1023 аминокислотных остатков, сгруппированных в пять доменных структур, свойства которых приведены в табл. 1.

Каждый протомер содержит по два иона Mg²⁺, необходимых для образования активного

Таблица 1. Доменная структура субъединицы β -галактозидазы из *E. coli*

Домен	Сегмент	Структура сегмента
1	3–218	I
2	219–333	I
3	334–624	II
4	625–730	I
5	731–1023	III

Обозначения: I – “сендвич” (в основном β -структуры), II – “бочка” (α и β -структуры), III – разрушенный “сендвич” (в основном β -структуры).

центра фермента. В отличие от гемоглобина тетрамер β -галактозидазы не образует плотно упакованного тетраэдра, а он напоминает скорее “бублик”, в котором протомеры лежат в одной плоскости. Если идентичные протомеры обозначить через A, B, C и D, то их контакты соответственно будут AD, AB и AC. Структура этих контактов приведена на рис. 2 и в табл. 2.

Таблица 2. Межбелковые контакты в гомотетрамере β -галактозидазы

Контакт	N_1	N_2
AD	14	51
AB	14	27
AC	2	2

Обозначения: N_1 и N_2 – число водородных и гидрофобных связей соответственно.

Как следует из данных табл. 3 наиболее слабое влияние на каталитическую активность и структуру β -галактозидазы оказывается контакт AC, поскольку его две водородные связи, образованные остатком Asp 233, расположены далеко от активного центра. Контакты AD (соответственно BC) и AB (соответственно CD) имеют одинаковое число водородных связей, но AD (BC) содержит больше гидрофобных связей. Поэтому первичная диссоциация стабильного активного тетрамера происходит в результате разрушения более слабых связей AB и CD:

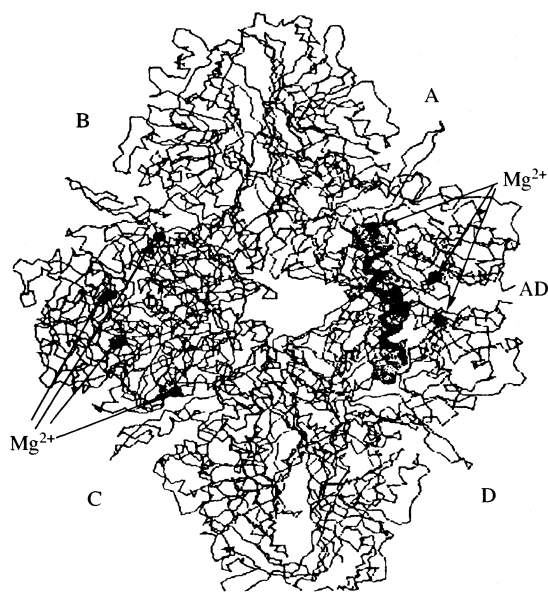
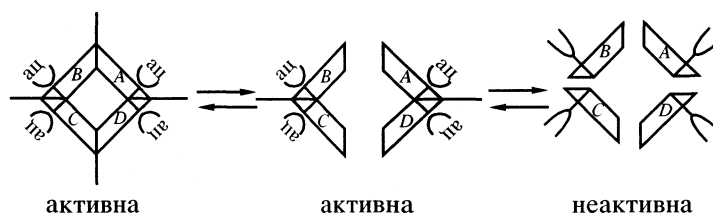


Рис. 2. Структура молекулы β -галактозидазы из *E. coli*: A, B, C и D – субъединицы. Положение атома магния указано стрелками. Выделена часть полипептидной цепи, вовлеченной в межглобулярный контакт [17].

Димеры AD и BC каталитически активны, поскольку в них сохраняется структурное окружение и координационная сфера каталитически активного иона Mg^{2+} . Диссоциация контактов AD (BC) на протомеры приводит к инактивации фермента, так как в контакте AD осуществляются взаимодействия петли L 272–288 одного протомера с петлями L 418–430 – другого. В этом случае в лигандное окружение каталитически активного иона магния включен His 418, который выполняет две функции одновременно: является лигандом иона Mg^{2+} и одновременно образует водородную связь с Arg 282 в контактном сегменте AD. В координационной сфере каталитически активного иона магния присутствует и аминокислотный остаток Gln 416, который также локализован на петле L 418–430 межбелкового контакта AD. Эта петля также связывает домены 1 и 3 в протомере. Таким образом, доступные в настоящее время структурные данные находятся в согласии с предлагаемой кинетической схемой и позволяют более строго определить физический смысл промежуточной стадии кинетически проявляющейся при диссоциативной термоинактивации β -галактозидазы.

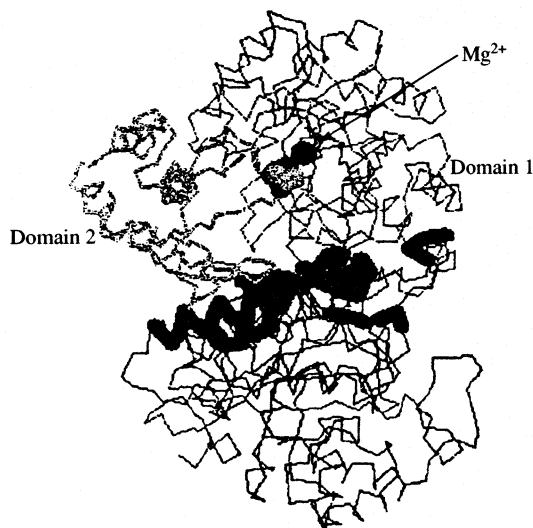


Рис. 3. Структура димера енолазы из пекарских дрожжей, полученной с помощью программы Rasmol. Стрелками указаны положения ионов магния в активном центре. Серые шарики – Ser 39 в L 34–62. Также показаны полипептидные цепи двух доменов. Черным отмечены полипептидная цепь, включенная в межбелковый контакт. Этот контакт стабилизирует двухдоменную структуру обеих глобул [17].

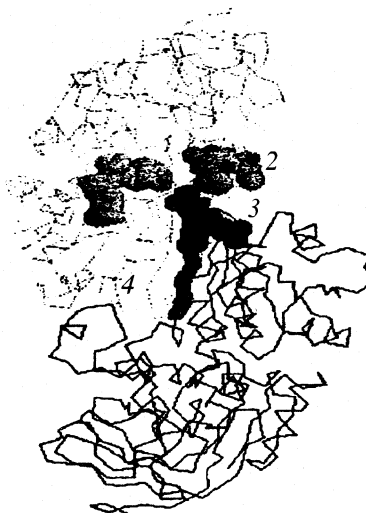
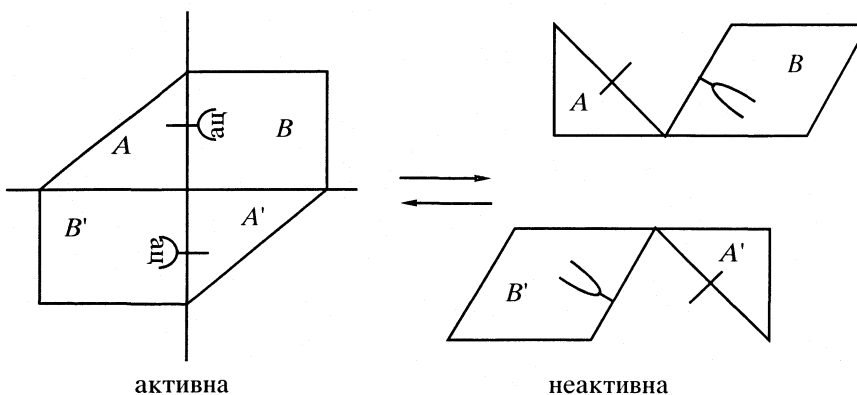


Рис. 4. Структура димера алкогольдегидрогеназы из печени лошади согласно программе Rasmol: (1) NAD⁺ из глобулы В; (2) адсорбционный центр для субстрата – спирта в глобуле В; (3) адсорбционный центр для молекулы спирта в глобуле А; (4) Arg 101 (глобула А), который формирует три межглобульных контакта по Н-связям. Черным выделена часть полипептидной цепи, формирующей внутренний межглобульный контакт [17].

Стабилизация доменной структуры субъединицы в олигомере

Енолаза (КФ 4.2.1.11) активна только в форме димера. При ее диссоциации возникают неактивные мономеры. Это вызвано тем, что при диссоциации ослабляется сравнительно подвижная связь между двумя доменами в каждой субъединице. Обозначим домены одной глобулы А и В, а второй – А' и В'. Нативная структура активного центра фиксируется при образовании димера (АВА'В'). Большие домены (А и А') представляют собой “β-бочки”,

которые несут основные элементы активных центров. Однако, Ser 39, который фиксирует положение Mg²⁺ в активном центре, расположен в петле L 34–62 меньшего домена (В или В'). Двухдоменная структура мономера (АВ или А'В') сравнительно неустойчива. При диссоциации прочного димера АВА'В' (рис. 3) возникают два неактивных мономера АВ и А'В', поскольку ослабляется контакт и изменяется взаимное расположение доменов А и В (соответственно А' и В'). Это показано на рис. 3 и схеме.



Угол между двумя субъединицами АВ и А'В' составляет 90 град в олигомере и конформационный замок образуется двумя идентичными контактами АВ' и ВА'. Эти контакты включают

структуры Н 402–417 больших доменов (β-бочки). Спирали взаимодействуют с комплементарными сайтами меньших доменов второй субъединицы, содержащими Arg 8 и Glu 20, которые фор-

Таблица 3. Влияние межбелковых контактов в олигомерах на активные центры ферментов

Название фермента	Код	Мезанизм
Щелочная фосфатаза	3.1.3.1	(1)
Тризофосфат изомеразы	5.3.1.1	(1)
Енолаза	4.2.1.11	(2)
Алкогольдегидрогеназа	1.1.1.1	(3)
β -галактозидаза*	3.2.1.23	(1) + (2)
Глицеральдегид-3-фосфат-дегидрогеназа*	1.2.1.12	(2)
Изоцитрадегидрогеназа	1.1.1.42	(1) + (3)
Фосфофруктокиназа*	2.7.1.11	(1) + (2) + (3)

* Тетрамеры, в остальных случаях – димеры.

мируют водородные связи и таким образом стабилизируют субъединицы. Контакт между субъединицами – конформационный замок – включает по 17 аминокислотных остатков каждой глобулы, а структура стабилизируется примерно 20 водородными связями.

В качестве второго примера этого механизма можно привести алкогольдегидрогеназу (КФ 1.1.1.1). Подобная картина наблюдается для многих NAD^+ -зависимых дегидрогеназ, а также во многих аллостерических ферментах. Алкогольдегидрогеназа (ADH) из печени лошади имеет много сульфгидрильных групп ($-\text{SH}$) на поверхности глобулы и ее термоинактивация может проходить по двум существенно разным механизмам: путем окисления сульфгидрильных групп или по механизму диссоциативной термоинактивации. Здесь рассматривается второй из них. Связывание субъединиц в димере ADH происходит по трем отдельным сайтам: два из них похожи и удалены от активного центра, тогда как третий непосредственно вовлечен в образование активного центра (точнее, его, адсорбционного центра, который, конечно, является необходимой составной частью активного центра) рис. 4.

Петля 92–19 глобулы А содержит остаток Arg 101, который образует три сильные водородные связи с Asn 250, Ser 258 и карбоксильной группой главной цепи Gly 261 в глобуле В. Гидрофобный карман адсорбционного центра в димере ADH образован остатками, локализованными на трех структурных элементах, два из которых принадлежат глобуле В и один (Н 304–317) – глобуле А. Удаление спирального участка Н 304–317 разрушает гидрофобный карман и делает невозможным связывание субстрата. В то же время участок Н 304–317 является элементом конформационного замка, принимающим участие в связывании субъединиц алкогольдегидрогеназы.

Как правило, для самых различных олигомерных ферментов удается найти, по крайней мере, один из трех рассмотренных механизмов влияния конформационного замка на структуру активного центра или их комбинации. Соответствующие данные представлены в табл. 3.

Конформационный замок димера изоцитратдегидрогеназы из *E. coli* имеет более сложное строение и свойства. В каждой глобуле есть карман для связывания субстрата в контактном участке, в образовании которого принимает участие Asp 232 и Pe 233 петли 229–235 соседних глобул. Эти аминокислотные остатки формируют несколько водородных связей. Субстрат (изоцитрат) связывается Tyr 160, Arg 153, Val 116, Asn 115 и Ser 113, представленными в петле L 153–163 и спирали Н 113–124. Конформационный замок межглобулярного участка образован сегментами 112–116 и 159–208. Контакт может быть классифицирован как принадлежащий к механизму (1), а механизм (3) управляет связыванием Ca^{2+} -ионов Asp 307 одной глобулы и Asp 283 соседней глобулы. Ионы Ca^{2+} важны для каталитической активности. Соответствующие последовательности в межбелковом контакте 283–291 и 304–320, включающие Asp 283, Leu 286 и Gly 387; Asn 305 и Tyr 308 формируют конформационный замок, где Ca^{2+} может рассматриваться как низкомолекулярный регулирующий компонент.

Гликогенфосфорилаза является аллостерическим ферментом с аденозин монофосфатом (АМР) в качестве эффектора. В этом ферменте элементы вторичной структуры ответственны за связывание АМР. Приведенные примеры показывают, что диссоциация олигомера является главным процессом, ответственным за потерю каталитической активности и является важным элементом диссоциативной термоинактивации олигомерных ферментов, что прежде все должно учитываться при кинетическом анализе.

Стабильность олигомерных ферментов и кинетика распада конформационного замка

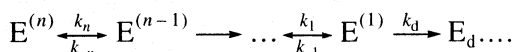
Итак, конформационный замок – это сложный межбелковый контакт, элементы которого принадлежат различным субъединицам и обеспечивают прочное межбелковое связывание.

Реальная структура конформационного замка на нескольких примерах рассмотрена выше. Межбелковый контакт образуется и распадается в несколько кинетических стадий. В этот процесс могут быть включены низкомолекулярные эффекторы. Например, ионы Ca^{2+} играют важную роль в образовании и распаде конформационного замка изоцитратдегидрогеназы. Иногда конформационный замок можно рассматривать как стабильный межсубъединичный домен. Это заклю-

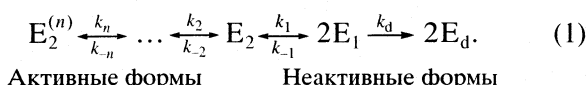
чение первоначально было сделано на основе кинетических данных по термоинаktivации олигомерных ферментов и впоследствии подтвердилось при анализе структурных данных.

Превращение практически недиссоциируемого олигомера в обратимо диссоциируемый комплекс происходит в небольшом температурном интервале выше определенного температурного предела. Этот интервал различен для разных белков. Начальный этап разрушения связи между доменами представляет собой многоступенчатый процесс. В кинетическом эксперименте это проявляется в появлении индукционного периода на кинетических кривых термоинаktivации. Кинетический анализ позволяет оценить минимальное число стадий, наблюдаемых при многоступенчатом разрушении конформационного замка. Для примера на рис. 5 представлены кинетические кривые с индукционным периодом. Здесь v_0 – максимальная скорость каталитической реакции при $t = 0$, когда v_0 является мерой количества активной формы фермента. В течение индукционного периода (τ) в контактном участке олигомера происходят скрытые структурные изменения, и при этом возникает каталитически активный, но менее стабильный (способный к обратимой диссоциации) олигомер. Истинное число промежуточных стадий неизвестно, но кинетическая обработка данных по инаktivации дает информацию об их минимальном числе.

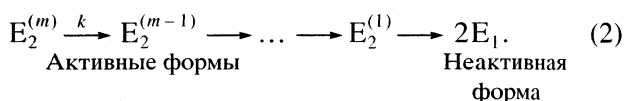
Пусть неизвестное число интермедиатов будет n . Процесс дегградации соответствует схеме:



Для активного димера и неактивных субъединиц она приобретает вид:



Компьютерный анализ показал, что индукционный период является наибольшим, когда все стадии в схеме (1) необратимы, а все константы скорости равны. Это позволяет оценить минимальное число стадий. Для этого схему (1) следует заменить на



Появление любой обратимой стадии или неравенство констант скоростей всегда приводит к уменьшению величины τ . Конечно, таким образом невозможно определить истинное значение n , но нижний предел значения этого параметра является достаточно интересной характеристикой стабильности олигомерного фермента. Чтобы определить это значение из кинетических данных не-

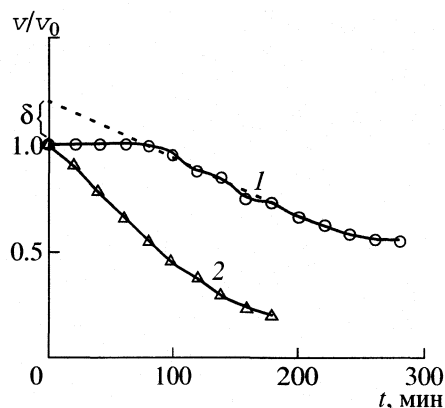


Рис. 5. Кинетика термоинаktivации щелочной фосфатазы при 55 (1) и 60°C (2), $\delta = 0.2$, $m = 2.75$.

обходимо ввести в рассмотрение параметр δ , указанный на рис. 5.

Для уравнения (2) точное аналитическое решение показывает, что δ зависит от числа стадий, предшествующих потере каталитической активности (n) по достаточно сложному уравнению:

$$\delta = e^{-(m-1)} \left[1 + \frac{(m-1)^{m-2}}{(m-2)!} + \sum_{j=1}^{m-2} \left(\frac{(m-1)^j}{j!} \right) - 1 \right]$$

Чтобы найти отсюда величину n соотношение из [3] полезно аппроксимировать эмпирическим уравнением, дающим погрешность не более 12% при оценке величины $m \geq 2$:

$$\delta = 0.13(m-1)/(1-0.05m) \quad \text{или} \quad (3)$$

$$m = (0.13 + \delta)/(0.13 - 0.05\delta),$$

где $m \leq n$.

Такой расчет позволяет определить лишь минимальное число стадий в схеме (1). Ошибка в случае использования для расчета m уравнения (3) меньше 4%, когда $3 \leq n \leq 11$, и достигает 12% при $n = 2$. Замена схемы (1) на (2) и точного решения приближенным соотношением (3) приводит к тому, что значение m обычно оказывается нецелочисленным, тогда как истинное значение n всегда является целым числом.

Параметр m является определенной характеристикой состояния межбелкового контакта олигомерного фермента. В процессе хранения образцов фермента могут протекать начальные стадии инаktivации, неощутимые при измерении каталитической активности препарата, но влияющие на стабильность фермента. Определение m дает информацию о свойствах реальных ферментных образцов. Данные по щелочной фосфатазе, представленные на рис. 5, с помощью (3) дают для m значение ≈ 3 (2.7). Это находится в хорошем согласии с приведенными выше структурными дан-

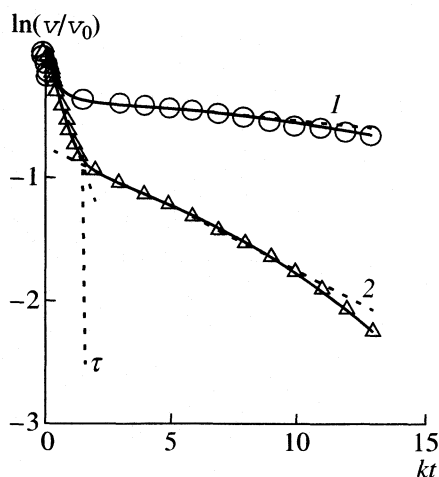


Рис. 6. Компьютерные кинетические кривые для диссоциативной инактивации димерных ферментов по схеме (4). Предполагается, что только димерная форма E_2 активна и весь белок в начальный момент времени представлен формой E_2 ; v – скорость реакции в момент времени t ; v_0 – скорость в момент времени $t = 0$. Значения $k_1/k_d = 10$ и $[E]_0/K_{dis} = 0.3$ (1) и 3 (2) были выбраны для расчета.

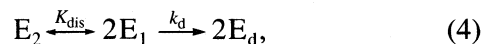
ными. Согласно этим данным конформационный замок щелочной фосфатазы действительно состоит из трех изолированных контактов: двух идентичных периферических, не связанных с активными центрами, и одного внутреннего, связанного с активным центром.

При хранении образцов, может происходить нарушение периферических контактов без изменения активности фермента. Отсюда следует, что нативность фермента следует оценивать не только по величине удельной каталитической активности (что обычно и практикуется), но и по значению m , полученному по кинетическим данным для процесса термоинактивации. Для димера аминоксиллазы значение m варьирует в зависимости от условий хранения от 3–4; для β -галактозидазы в растворе $m = 2$, но для того же белка в адсорбированном состоянии в присутствии стабилизатора амилозы $m = 5$.

Образование и распад белковых комплексов широко используется в живых системах в качестве регуляторного фактора и сравнительно мягкого способа воздействия на пространственные структуры активных центров. Как правило, общий дизайн активных центров фиксируется вторичной структурой субъединиц, но высокий уровень активности достигается только в определенных олигомерных формах ферментов за счет воздействия межбелковых контактов на активные центры. Число ферментов, каталитически активных в виде отдельных глобул сравнительно невелико, и чаще всего они оказываются ферментами гидролиза, используемыми однократно ли-

бо в процессе пищеварения, либо в защитных функциях организмов.

Термоинактивация олигомерных ферментов происходит по различным механизмам. Наиболее распространенным является диссоциативный. При этом обратимая диссоциация олигомера предшествует кинетически необратимым изменениям продуктов. Для димерного фермента простейшая кинетическая схема имеет вид:



где E_1 – мономер, способный обратимо образовывать каталитически активный исходный димер, E_d – денатурированный мономер, не способный образовывать комплекс E_2 при данных условиях кинетического эксперимента, $k_1/k_{-1} = K_{dis}$ – константа диссоциации фермента; k_d – константа скорости денатурации.

Система дифференциальных уравнений, описывающих диссоциативную инактивацию, не имеет аналитического решения и требует развития приближенных методов для определения кинетических параметров схемы (4). Диссоциативная термоинактивация наблюдается в узком температурном интервале (на 3–7°C выше T_{opt}) и при определенных концентрациях белка, соизмеримых с K_{dis} при данной температуре. Кинетические кривые (в указанных условиях) имеют характерный вид. Вне этих условий, как правило, наблюдается инактивация фермента по первому порядку. При этом эффективные кинетические константы $k_{1эфф}$ характеризуют только период полураспада активного белка E_2 . Большинство литературных экспериментальных данных связано с этим неопределенным случаем распада олигомерного белка. Схема (4) описывает не только термоинактивацию димерных ферментов, но также и их хемотермоинактивацию в присутствии соединений (мочевина, гуанидин хлорид и т.д.), вызывающих разрушение третичной структуры. Наличие диссоциативной стадии при термоинактивации олигомеров показано различными физическими методами: седиментационным, гель электрофорезом, жидкостной хроматографией и др.

Концентрацию активной формы $[E_2]$ измеряют по начальной скорости v . На рис. 6 представлены кинетические кривые, полученные математическим моделированием на ЭВМ. Особенностью представленных кривых, построенных в координатах уравнения первого порядка, является наличие “точки излома” (τ). Как показано на рис. 6 “точка излома” фактически является пересечением асимптот к двум участкам кривой.

Важной характеристикой диссоциативной инактивации является зависимость скорости инактивации от начальной концентрации белка. Это общее свойство обратимых процессов диссоциации: по мере увеличения концентрации компонента в

растворе, степень диссоциации уменьшается. Положение “точки излома” и наклон кинетических кривых в координатах уравнения первого порядка позволяет определить три кинетических параметра схемы (4). Это будут либо константы скорости k_1 , k_{-1} и k_d , либо две константы скорости k_1 и k_d и одна константа равновесия диссоциации K_{dis} ($K_{dis} = k_1/k_{-1}$).

Система дифференциальных уравнений, описывающая кинетическую схему (4) не имеет точного аналитического решения, однако можно найти приближенные методы для решения задачи. В начальный момент времени ($t = 0$) происходит только диссоциация с константой скорости k_1 . Этот процесс описывается уравнением первого порядка, но наклон линейного участка кривой, построенной в координатах $\ln[E_2]-t$, позволяет определить с определенной точностью k_1 , поскольку кинетический эксперимент имеет ошибку 5–10% и невозможно определить тангенс угла наклона точно в начальный момент. Фактически только усредненную прямую можно провести через набор точек, соответствующим различным концентрациям димерной формы фермента для начального момента инактивации. Поэтому необходимо принимать во внимание диссоциацию с константой k_1 и ассоциацию с константой k_{-1} .

Максимальная скорость реакции V является мерой концентрации активного белка, если E_2 является единственной активной формой ($V = k_{cat}[E_2]$).

Для расчета необходимо знать концентрацию в начальный момент времени, тогда при установлении квазиравновесия в точке t

$$[E_1] = (v_0 - v_\tau)/k_{cat}, \quad [E_2] = v_\tau/k_{cat},$$

$$[E_2(0)] = [E]_0; \quad [E_1(0)] = 0; \quad [E_d(0)] = 0.$$

При этих условиях K_{dis} можно рассчитать по уравнению, полученному в квазиравновесном приближении

$$\begin{aligned} K_{dis} &= [E_1]^2/[E_2] = k_1/k_{-1} = \\ &= 4[E]_0(v_0 - v_\tau)^2/(v_0 v_\tau), \end{aligned} \quad (5)$$

$$[E_1] = (v_0 - v_\tau)/k_{cat}, \quad [E_2] = v_\tau/k_{cat},$$

где $[E]_0$ – начальная концентрация димерного белка, а v_0 и v_τ соответственно скорости при $t = 0$ и $t = \tau$ (“точка излома” на кинетической кривой рис. 6).

Данные компьютерного анализа показали, что константа равновесия диссоциации

$$K_{dis} = k_1/k_{-1} = [E_1(\tau)]^2/[E_2(\tau)]$$

также включает ошибку, которая не превышает 10%, когда $[E]_0/K_{dis}$ варьирует в пределах $1 < [E]_0/K_{dis} < 10$.

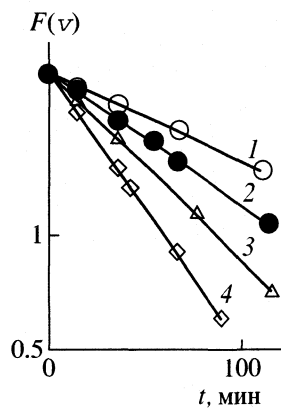


Рис. 7. Определение k_1 по (8) для аминоксилы: фосфатный буфер pH 7.2. Начальная концентрация белка 2.1×10^{-6} М; концентрация субстрата 45 мМ; температура 55 (1); 57.5 (2); 60 (3) и 62.5°C (4).

Если после достижения точки излома, т.е. при $t \geq \tau$, система находится в квазиравновесном состоянии и положение “точки излома” медленно смещается с течением времени, то отсюда можно вычислить k_d . Уравнение материального баланса имеет вид

$$[E_0] = [E_2] + (1/2)[E_1] + (1/2)[E_d].$$

Первая производная

$$d[E_2]/dt + 0.5d[E_1]/dt + 0.5d[E_d]/dt = 0.$$

Для квазиравновесного состояния $d[E_1]/dt$ можно выразить через $d[E_2]/dt$.

$$d[E_1]/dt = \frac{0.5(K_{dis}/[E_2])^{1/2}d[E_2]}{dt}.$$

Связь между $d[E_d]/dt$ и $[E_2]$ имеет вид:

$$d[E_d]/dt = k_d[E_1] = k_d(K_{dis}/[E_2])^{1/2}.$$

Тогда кинетика диссоциативной инактивации по схеме (4) можно описать дифференциальным уравнением, которое относится к части кинетической кривой при ($t \geq \tau$).

$$\frac{d[E_2]}{dt} + \frac{(1/4)(K_{dis}/[E_2])^{1/2}d[E_2]}{dt} + \frac{1}{2}k_d\left(\frac{K_{dis}}{[E_2]}\right)^{1/2} = 0.$$

Интегрирование этого уравнения приводит к следующему при ($t \geq \tau$):

$$8\left(\frac{[E_2]}{K_{dis}}\right)^{1/2} + \ln[E_2] = \text{const} - 2k_d t. \quad (6)$$

Отсюда следует, что наклон кинетической кривой в полулогарифмических координатах при $t \geq \tau$ дает эффективную константу скорости денагурации B :

$$\frac{d \ln[E_2]}{dt} = \frac{1}{[E_2]} \frac{d[E_2]}{dt} = \frac{2k_d K_{dis}^{1/2}}{4[E_2]^{1/2} + K_{dis}^{1/2}} \equiv B.$$

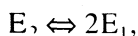
Параметры B и K_{dis} могут быть получены из экспериментальных данных. С их помощью истинную константу скорости диссоциации можно вычислить по уравнению

$$k_d = B(v_0 + v_\tau) / [2(v_0 - v_\tau)], \quad (7)$$

где v_0 и v_τ имеют тот же смысл, как и для (5) и могут быть определены экспериментально. Экспериментальные параметры наиболее точно определяются в точке излома, что и позволяет оценить K_{dis} и k_d .

Сравнение результатов, полученных с помощью (7) с соответствующими значениями теоретических кривых показало, что ошибка в определении k_d меньше 5% при $k_1/k_d > 2$ и не превышает 10% при $k_1/k_d = 1$. Отсюда следует, что применение (7) позволяет надежно определить константу скорости денатурации k_d .

Расчет k_1 и k_{-1} требует использования начальной кинетической кривой при $t < \tau$, т.е. на стадии диссоциации до точки излома при $t < \tau$



когда концентрации форм E_2 и E_1 не достигают равновесного состояния. Для практического расчета удобно использовать уравнение

$$F(v) = 2 \frac{v}{v_0} - \frac{1}{2} \left(\frac{v}{v_0} \right)^2 = \frac{3}{2} - k_1 t, \quad (8)$$

где v – скорость ферментативной реакции при $t < \tau$ и k_1 – наклон прямой, соответствующей зависимости $F(v)$ от t . Применение (8) для расчета k_1 на основе экспериментальных данных дает ошибку не более 8% при условии

$$5 < [E]_0 / K_{dis} < 30, \quad k_1 / k_d > 2.$$

Кинетические кривые термоинактивации аминоклазы в координатах (8) представлены на рис. 7.

Более точный расчет k_1 с ошибкой 5% можно провести с помощью уравнения при $t < \tau$

$$(1/t) \ln v/v_0 = -k_1 + (4/3)k_{-1}k_1^2 [E]_0 t^2. \quad (9)$$

Теоретически возможно рассчитать k_{-1} , а затем определить K_{dis} из данных предстационарной кинетики, не используя координат точки излома на кинетической кривой в полулогарифмических координатах. Данные, полученные независимым методом можно сравнить затем с результатами, вычисленными с помощью (6). Эта возможность крайне важна для неустойчивых ферментов, когда другие процессы сопровождают диссоциативную инактивацию по схеме (4). В некоторых случаях каталитической активностью обладают обе формы E_2 и E_1 . Для расчета кинетических кон-

стант скорости в этом случае необходимо знать удельную активность каждой из форм, определенную независимым методом. Выражение для максимальной скорости в этом случае имеет вид

$$V = (1/2)a_1[E_1] + a_2[E_2] = v,$$

где a_1 и a_2 удельные каталитические активности двух ферментов, рассчитанные на димерную молекулу:

$$v_0 = a_2[E_2(0)] = a_2[E]_0,$$

$$v_{01} = (1/2)a_1[E_1] = a_1[E]_0.$$

Необходимо рассчитать K_{dis} по положению точки излома, чтобы выразить $[E_1]$ и $[E_2]$ с помощью измеряемых на опыте величин v_0 , v_τ и v_{01} . Это можно сделать с использованием уравнения для v и материального баланса по белку, где $[E]_0$ выражено через v_0 :

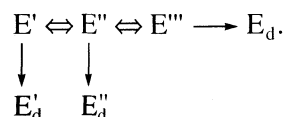
$$\begin{aligned} [E_{1,\tau}] &= \frac{v_\tau - v_0}{0.5(a_1 - a_2)} = 2[E]_0 \frac{v_\tau - v_0}{v_{01} - v_0}; \\ [E_{2,\tau}] &= \frac{a_1[E]_0 - v_\tau}{a_1 - a_2} = [E]_0 \frac{v_{01} - v_\tau}{v_{01} - v_0}; \\ K_{dis} &\equiv \frac{[E_{1,\tau}]}{[E_{2,\tau}]} = \frac{4[E]_0(v_\tau^2 - v_0^2)}{(v_{01} - v_0)(v_{01} - v_\tau)}. \end{aligned} \quad (10)$$

Теоретически значение K_{dis} вычисляется с ошибкой не более 10–15% при условии

$$k_1/k_d \geq 1, \quad 1 \leq [E]_0/K_{dis} < 30.$$

Определение положения точки излома на кинетической кривой термоинактивации олигомерного фермента является основным условием, позволяющим провести кинетический расчет элементарных констант этого процесса.

Во-первых, при диссоциативной термоинактивации положение точки излома зависит от начальной концентрации белка. Согласно термодинамике степень диссоциации олигомеров зависит от общей концентрации белка в системе $[E]_0$. Координаты точек излома кинетических кривых, построенных в полулогарифмических координатах, изменяются с изменением $[E]_0$. Если некоторые формы белка инактивируются по первому порядку типа процесса



Положение точки излома не зависит от $[E]_0$, потому что отношение концентраций между формами белка не зависит от $[E]_0$.

Во-вторых, особое свойство диссоциативной термоинактивации выражается (7). Кинетическая кривая при диссоциативной термоинактивации ди-

мера в координатах уравнения первого порядка при $t \geq \tau$ не является прямой. Легко убедиться, что экспериментальные данные не спрямляются ни в координатах $\ln[E_2](t)$, ни $[E_2]^{0.5}(t)$. Из (7) следует, что при $t \geq \tau$,

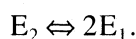
$$B \equiv \frac{1}{[E_2]} \frac{d[E_2]}{dt} = \frac{d \ln[E_2]}{dt} = \frac{2k_d K_{dis,2}^{0.5}}{4[E_2]^{0.5} + K_{dis,2}^{0.5}};$$

$$A \equiv \frac{1}{2[E_2]^{0.5}} \frac{d[E_2]}{dt} = -\frac{d[E_2]^{0.5}}{dt} = k_d \frac{K_{dis}^{0.5}}{4} + \frac{K_{dis,2}^{0.5}}{[E_2]},$$

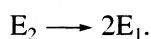
где $[E_2]$ – текущая концентрация E_2 при $t \geq \tau$. Ясно из приведенных соотношений, что B увеличивается со временем. Оба уравнения полезны для анализа диссоциативной термоинактивации. Использование обоих уравнений позволяет более точно определить положение точки излома по экспериментальным данным.

Третьей особенностью диссоциативной термоинактивации по схеме (4) является характерная зависимость скорости инактивации от температуры: изломы на кинетических кривых можно обнаружить в узком температурном интервале 5–7°C в области, где кинетические кривые имеют точку излома.

Доступные данные по энергии активации диссоциации и денатурации показывают, что более высокие энергии обычно соответствуют k_d . При низких температурах $k_1 > k_d$ и небольшое уменьшение температуры может остановить необратимый процесс. Схема (4) превращается в обратимую диссоциацию димерного белка



Сравнительно небольшое увеличение температуры приводит к изменению соотношения констант скоростей на обратное $k_1 < k_d$, поскольку константа скорости денатурации быстрее растет с повышением температуры и схема (4) переходит в процесс



С увеличением температуры исчезает точка излома на кинетических кривых. Константа скорости денатурации не может быть определена. В качестве примера на рис. 8 приведены кинетические кривые термоинактивации почечной аминоклазы при разных температурах. Характерные кинетические кривые диссоциативной термоинактивации с выраженными точками излома наблюдаются в узком температурном интервале (55–62°C).

Таким образом, согласно приведенному анализу диссоциативная термоинактивация ферментов в кинетических экспериментах имеет четыре отличительные особенности, допускающие экспериментальную проверку.

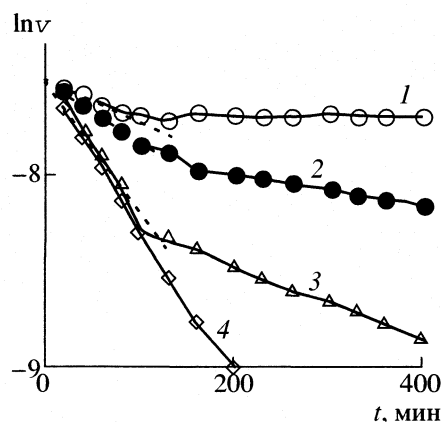


Рис. 8. Кинетика термоинактивации аминоклазы при 55 (1); 57.5 (2); 60 (3) и 62.5°C (4). Условия инактивации: фосфатный буфер pH 7.2, начальная концентрация белка 2.1×10^{-6} М.

1. Кинетические кривые в полулогарифмических координатах уравнения первого порядка имеют точку излома, положение которой зависит от начальной концентрации белка. Точки излома исчезают при экстремальных условиях, когда $[E_0] \gg K_{dis}$ и $[E_0] \ll K_{dis}$.
2. При условиях квазиравновесного состояния термоинактивации при $t \geq \tau$ (направо от точки излома) кинетические кривые имеют различную форму в координатах $\ln[E_2](t)$, и $[E_2]^{0.5}(t)$.
3. Температурная зависимость процессов диссоциативной термоинактивации должна быть такой, как показано на рис. 8.
4. Физические методы анализа можно использовать для определения наличия мономерной формы и проверки диссоциативного механизма процесса термоинактивации при $t < \tau$ и кинетически необратимого при $t > \tau$.

Приведенные здесь данные позволяют сделать вывод, что при диссоциативной инактивации олигомеров межглобулярный контакт играет важную роль в стабилизации ферментов и определяет их каталитические свойства. Механизм этого влияния связан с организацией специальной структуры активных центров, прочно связанной с конформационным замком. Иногда отдельные элементы структуры конформационного замка одновременно являются важными элементами структуры активного центра. Иногда их влияние оказывается не прямым. Например, когда межбелковый контакт фиксирует мультидоменную структуру субъединиц и таким образом опосредованно влияют на структуру активных центров. Образование и распад олигомерных комплексов широко используется живыми системами как фактор регуляции стабильности и сравнительно мягкий способ “включения” и “выключения” активных центров ферментов. Как правило общий дизайн

активных центров фиксируется во вторичной структуре субъединиц белка, но высокий уровень активности достигается только в определенных олигомерных формах ферментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полторак О.М., Чухрай Е.С. // Вестн. МГУ. Химия. 1979. Т. 20. С. 195.
2. Fisher E., Arani P. // Acta Biol. Med. Gen. 1973. V. 31. P. 133.
3. Полторак О.М., Чухрай Е.С., Ташлицкий И.Н., Сванидзе Р.С. // Вестн. МГУ. Химия. 1980. Т. 21. С. 224.
4. Полторак О.М., Чухрай Е.С. // Итоги Науки Техн. Т. 5. Биотехнология. М. ВИНТИ, 1987. С. 50.
5. Полторак О.М., Чухрай Е.С., Пряхин А.Н. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 1585.
6. Полторак О.М., Чухрай Е.С. // Там же. 1995. Т. 69. С. 330.
7. Курганов Б.И., Корнилаев Б.А. // Тез. докл. 2 съезда Биохимического общества РАН. Пуцшино. 1997. С. 11.
8. Курганов Б.И., Корнилаев Б.А., Еронова Т.Б. и др. // Молекуляр. биология. 1997. Т. 31. С. 9.
9. Полторак О.М., Чухрай Е.С., Торшин И.Ю. // Биохимия. 1998. Т. 53. С. 360.
10. Полторак О.М., Торшин И.Ю., Чухрай Е.С. // Вестн. МГУ. Химия. 1996. Т. 37. С. 329.
11. Торшин И.Ю., Полторак О.М., Чухрай Е.С. // Там же. 1996. Т. 37. С. 431.
12. Козленков А.А., Полторак О.М., Чухрай Е.С. // Там же. 1998. Т. 39. С. 87.
13. Беднарек П.З., Кабердин В.Р., Ташлицкий В.Н. и др. // Там же. 1987. Т. 28. С. 523.
14. Poltorak O.M., Chukhrai E.S., Torshin I.Yu. et al. // J. Mol. Catal. B.: Enzymatic. 1999. V. 7. P. 165.
15. Poltorak O.M., Chukhrai E.S., Kozlenkov A.A. et al. // Ibid. 1999. V. 7. P. 157.
16. Атякшева Л.Ф., Полторак О.М., Чухрай Е.С. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 926.
17. Poltorak O.M., Chukhrai E.S., Torshin I.Yu. 1 // Rus. J. Phys Chem. 2000. V. 4. Suppl. 3. P. S400.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ДЕНАТУРАЦИЯ ДНК В БЕССОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

© 2002 г. О. В. Давыдова, А. Г. Козлов, С. И. Каргов

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

Поступила в редакцию 22.01.2002 г.

Получены кондуктометрические кривые концентрационной денатурации ДНК в бессолевом растворе. На основе теории Маннинга рассчитаны структурные параметры процесса концентрационной денатурации, а также энтальпия денатурации. Полученные результаты сопоставлены с литературными данными. Показано, что метод кондуктометрии в сочетании с теорией Маннинга позволяет получать надежные данные о состоянии ДНК в растворе.

Настоящая работа является продолжением цикла работ, посвященных исследованию структурных переходов в растворах полиэлектролитов с помощью метода кондуктометрии [1–4]. Для обработки экспериментальных результатов используется теория Маннинга [5, 6], которая позволяет на основании данных по электропроводности растворов полиэлектролитов рассчитать важнейший параметр современных полиэлектролитных теорий [7] – параметр плотности заряда полииона (ξ) – и другие связанные с ним характеристики, на основании которых можно сделать выводы о состоянии полииона в растворе. Несмотря на свою простоту, теория Маннинга во многих случаях качественно и количественно правильно описывает состояние макромолекул в растворе. При обработке экспериментальных данных по электропроводности растворов полиэлектролитов по формулам, выведенным на основании теории Маннинга, можно сделать ряд важных выводов о структуре и структурных изменениях полиионов в растворах [1–4].

В настоящей работе представлены результаты кондуктометрического исследования процесса концентрационной денатурации ДНК в бессолевых растворах и на основе теории Маннинга рассчитаны структурные и термодинамические параметры этого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали препарат Na-ДНК из эритроцитов цыплят (Reanal) без дополнительной очистки. Для приготовления исходного раствора навеску ДНК растворяли в дистиллированной воде. Концентрацию ДНК определяли спектрофотометрически. Во всех экспериментах использовали дважды дистиллированную воду, дополнительно очищенную на установке “Milli-Q” (Millipore), с удельной электропроводностью не более 1×10^{-6} Ом⁻¹ см⁻¹.

Зависимости удельной электропроводности растворов от концентрации получали следующим образом. Исходный раствор ДНК последовательно разбавляли дистиллированной водой и измеряли электропроводность раствора. Измерения повторяли несколько раз, и результаты совпадали с точностью до нескольких процентов.

Для измерения электропроводности растворов использовали прецизионное кондуктометрическое оборудование LKB – кондуктометр Conductolyzer 5300В частотой моста 2 кГц, термостат 7601А с контроллером температуры 7602А и термостатируемую проточную кондуктометрическую ячейку 5311 с постоянной 0.025 см⁻¹ при 25°C. Измерения проводили в токе аргона для предотвращения контакта раствора ДНК с воздухом.

Для расчета структурных характеристик ДНК из кондуктометрических данных использовали подход, подробно описанный нами в предыдущих работах этой серии [1–4], основанный на теории полиэлектролитов Маннинга [5, 6].

Согласно теории Маннинга, удельная электропроводность (K) бессолевого раствора полиэлектролита выражается следующей формулой [5]:

$$K = K_0 + 0.866 \times 10^{-3} \xi^{-1} c_p \times \left\{ \lambda_+^0 + \frac{0.866 F A |0.5 \ln(c_p \xi^{-3}) + B|}{10^4 + 0.134 F A (\lambda_+^0)^{-1} |0.5 \ln(c_p \xi^{-3}) + B|} \right\} \quad (1)$$

где K_0 – удельная электропроводность воды в отсутствие полииона, c_p – концентрация полииона, λ_+^0 – предельная подвижность противоиона, F – число Фарадея, $A = 4\epsilon_0 \epsilon k T / 3\eta e$, η – вязкость растворителя, $B = \ln\left(\frac{e^3 N_A^{0.5}}{4\pi}\right) + 1.5 \ln\left(\frac{10}{\epsilon_0 \epsilon k T}\right)$, e – элементарный заряд, ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя, k – константа Больцмана, T –

абсолютная температура, N_A – число Авогадро, ξ – параметр линейной плотности заряда полииона, который равен

$$\xi = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon kTb) \quad (2)$$

(b – среднее расстояние между зарядами вдоль оси полииона).

Другие численные коэффициенты (по сравнению с оригинальным выражением Маннинга) объясняются тем, что хотя для удельной электропроводности и предельной подвижности сохранены традиционные единицы измерения ($\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ и $\text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{моль}^{-1}$ соответственно), все другие единицы измерения переведены в систему СИ. Значения K , K_0 , c_p и T для каждой экспериментальной точки подставляли в (1); уравнение решали методом итераций относительно ξ значения b получали по (2). Расчеты проводили на персональном компьютере с помощью программ, написанных авторами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что в достаточно концентрированных бессолевых растворах ДНК находится в практически нативном состоянии. Это подтверждается низкими значениями коэффициента молярной экстинкции растворов, а также высокими значениями температуры и энтальпии плавления [8, 9]. причиной сохранения нативной структуры ДНК является так называемый “эффект самозащиты” [10]. Суть эффекта заключается в том, что низко-

молекулярные противоионы, образующиеся при диссоциации ДНК, поддерживают ее нативную структуру. В пользу такого объяснения говорит обнаруженная в [8, 9] линейная зависимость температуры плавления ДНК в бессолевых растворах от логарифма ее концентрации, аналогичная зависимости температуры плавления ДНК от логарифма концентрации добавленной соли.

При уменьшении концентрации ДНК ее температура плавления закономерно понижается, и при достаточно низкой концентрации денатурация ДНК происходит уже при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$. Поэтому при последовательном разбавлении бессолевого раствора ДНК при постоянной температуре происходит ее денатурация, которую можно назвать концентрационной денатурацией.

На рис. 1 приведен график зависимости логарифма удельной электропроводности бессолевого раствора ДНК от логарифма ее концентрации в растворе. На этой зависимости обнаруживается два излома, а сама кривая состоит из трех линейных участков. Начальный и конечный участки соответствуют электропроводности нативной и денатурированной ДНК, а промежуточный участок – электропроводности ДНК в процессе денатурации. Таким образом, эта кривая представляет собой кондуктометрическую кривую концентрационной денатурации ДНК. По графику можно судить об интервале концентраций ДНК, в котором происходит денатурация. Обработка кондуктометрических данных с помощью теории Маннинга позволяет получить дополнительную информацию о процессе денатурации.

На рис. 2 приведены результаты обработки экспериментальных данных с помощью теории Маннинга по (1), (2). Данные представлены в виде зависимостей рассчитанного среднего расстояния b между зарядами на полиионе от логарифма концентрации ДНК (c_p). Приведенная зависимость имеет характерный для кривых денатурации S-образный характер (рис. 2). По величине получаемого структурного параметра можно судить о состоянии молекул биополимера в растворе при различных концентрациях.

Для сравнения на рис. 2 также приведена зависимость молярной экстинкции ДНК из эритроцитов цыплят в бессолевом растворе от концентрации ДНК [8]. Денатурация ДНК происходит практически в одном и том же интервале изменения концентрации. Некоторые различия в ширине перехода могут быть вызваны различием условий эксперимента. В частности, отмечено [9], что контакт бессолевого раствора ДНК с воздухом может приводить к частичному или полному протонированию оснований ДНК за счет поглощения CO_2 , что может существенным образом влиять на параметры перехода спираль–клубок. Такое протонирование особенно легко происходит

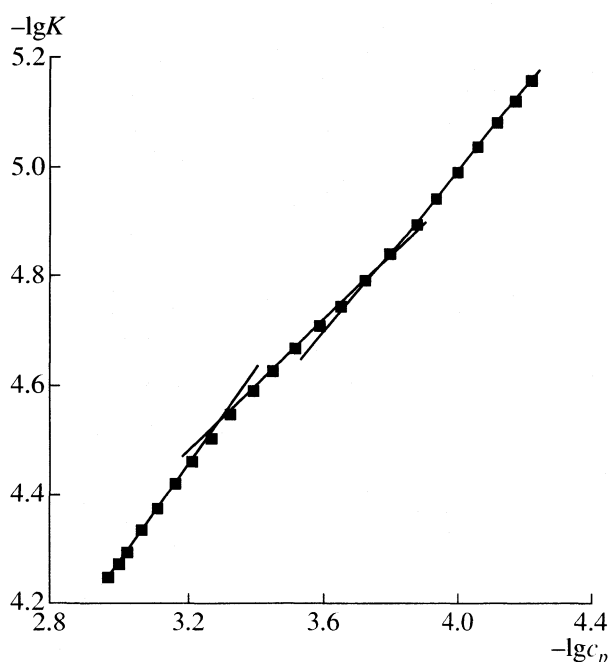


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности бессолевого раствора ДНК от концентрации ДНК.

при низких концентрациях ДНК в бессолевом растворе ($\sim 10^{-4}$ – 10^{-5} М), обычно используемых для проведения спектрофотометрических экспериментов.

Величина параметра $b \approx 2.5$ Å для молекулы ДНК в исходном состоянии превышает “классическое” значения этого параметра для правильной двойной спирали молекулы ДНК, равного 1.7 Å [11] (рис. 2). Такое отличие можно объяснить тем, что полностью нативная двухспиральная структура ДНК существует, по-видимому, только в растворах, содержащих большой, по сравнению с количеством биополимера, избыток поддерживающего электролита. Хотя в бессолевых растворах двухспиральная структура молекул ДНК сохраняется [8, 9], параметры этой спирали могут отличаться от “идеальных” в результате некоторого нарушения структуры ДНК в бессолевых растворах. Подтверждением этого может являться тот факт, что, согласно оценкам, проведенным в [8], степень диссоциации ДНК в бессолевом растворе увеличивается с разбавлением (от $\alpha = 0.32$ до 0.42 при изменении концентрации ДНК от 4.45×10^{-2} М до 3.64×10^{-3} М) и во всем изученном интервале концентрация превышает значение $\alpha = 0.24$, характерное для нативной ДНК [12].

Предельное достигаемое при денатурации значение расстояния b между заряженными фосфатными группами составляет ~ 4.5 Å, т.е. значительно ниже, чем значение $b \approx 7$ Å, соответствующее полностью вытянутой конформации (рис. 2). Этот факт свидетельствует о том, что конформация денатурированной ДНК далека от полностью вытянутой даже в бессолевом растворе.

Такой вывод совпадает с результатами [13]. На основании анализа литературных данных по плавлению ДНК, Маннинг пришел к выводу, что величина b для денатурированной ДНК составляет ~ 4 Å независимо от температуры и нуклеотидного состава [13, 14]. В то же время, в [15] для денатурированной ДНК было получено более высокое значение параметра $b \approx$ от 4.2 до 4.5 Å. Значение $b \approx 4.5$ Å, полученное в настоящей работе, хорошо согласуется с этими данными.

На основе полученных нами данных можно также рассчитать энтальпию денатурации ДНК в бессолевом растворе. Согласно теории Маннинга [16], энтальпия денатурации ДНК в растворе поддерживающего электролита на моль нуклеотида может быть рассчитана по формуле:

$$\Delta H_m = 2.303 \times 0.5 \Delta \xi^{-1} RT_m^2 (dT_m/d \lg c_s)^{-1}, \quad (3)$$

где $\Delta \xi^{-1} = (\xi_c^{-1} - \xi_h^{-1})$, причем ξ_c и ξ_h – параметры плотности заряда для денатурированного (coil) и нативного (helix) состояний соответственно, R – газовая постоянная, T_m – температура плавления

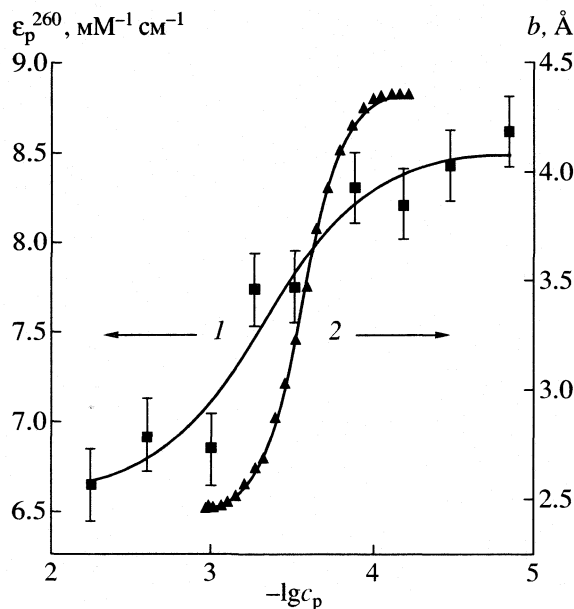


Рис. 2. Сопоставление кондуктометрических и спектрофотометрических данных по концентрационной денатурации ДНК. Зависимости коэффициента молярной экстинкции ϵ_p^{260} [8] (1) и среднего расстояния между зарядами b (2) от концентрации ДНК.

ДНК, c_s – молярная концентрация поддерживающего электролита.

Как отмечено выше, механизм поддержания нативной структуры ДНК в бессолевых и содержащих соль растворах аналогичен, поскольку нативная структура ДНК в бессолевом растворе сохраняется за счет противоионов, образующихся при диссоциации полииона. Учитывая тот факт, что зависимость температуры плавления ДНК в бессолевых растворах от логарифма ее концентрации также аналогична зависимости от логарифма концентрации поддерживающего электролита, величину $(dT_m/d \lg c_s)$ в (3) можно заменить на $(dT_m/d \lg c_p)$

Параметры ξ_c и ξ_h рассчитываются непосредственно из кондуктометрических данных. Значение $(dT_m/d \lg c_p)$ необходимо получить из независимых экспериментов. В [8] методом сканирующей микрокалориметрии при использовании концентрации ДНК, различающихся более чем на порядок, было получено значение $(dT_m/d \lg c_p)$, равное 17.4°C.

Расчет по (3) с использованием значения $(dT_m/d \lg c_p)$ дает величину $\Delta H_m = 13.7$ кДж/моль. При сравнении этой величины с экспериментальными калориметрическими данными необходимо учитывать, что в литературе значения ΔH обычно приводятся при температуре плавления. Рассчитанная же нами величина относится к температуре 25°C. Из данных по зависимости ΔH плавления

бессолевых растворов Na-ДНК на эритроцитах цыплят от температуры, полученных в [9] методом сканирующей микрокалориметрии, можно рассчитать значение ΔH_m при 25°C ($\Delta H_m^{298} = 15.7$ кДж/моль). Полученное нами значение $\Delta H_m = 13.7$ кДж/моль находится в неплохом соответствии с этой величиной.

Таким образом, полученные данные показывают, что метод кондуктометрии в сочетании с теорией Маннинга позволяет получать надежные данные о изменении состояния ДНК в процессе концентрационной денатурации в бессолевом растворе, а также структурные и термодинамические параметры этого процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давыдова О.В., Каргов С.И., Козлов А.Г. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 2. С. 330.
2. Давыдова О.В., Каргов С.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1997. Т. 38. № 1. С. 38.
3. Davydova O.V., Zelikin A.N., Kargov S.I., Izumrudov V.A. // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. V. 202. № 8. P. 1361.
4. Davydova O.V., Zelikin A.N., Kargov S.I., Izumrudov V.A. // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. V. 202. № 8. P. 1368.
5. Manning G.S. // *J. Phys. Chem.* 1975. V. 79. № 3. P. 262.
6. Manning G.S. // *Ibid.* 1981. V. 85. № 11. P. 1506.
7. Франк-Каменецкий М.Д., Аншелевич В.В., Лукашин А.В. // *Успехи физ. наук.* 1987. Т. 151. № 4. С. 595.
8. Ахрем А.А., Андрианов В.Т., Власов А.П., Королев Н.И., Кузнецов И.А. // *Молекуляр. биология.* 1985. Т. 19. № 3. С. 623.
9. Korolev N.I., Vlasov A.P., Kuznetsov I.A. // *Biopolymers.* 1994. V. 34. № 9. P. 1275.
10. Auer H.E., Alexandrowicz Z. // *Ibid.* 1969. V. 8. № 1. P. 1.
11. Зенгер В. // *Принципы структурной организации нуклеиновых кислот.* М.: Мир, 1987. 584 с.
12. Bloomfield V.A., Crothers D.M., Tinoco I., Jr. // *Physical chemistry of nucleic acids.* N.Y.: Harper and Row, ch. 7.
13. Manning G.S. // *Biopolymers.* 1976. V. 15. № 12. P. 2385.
14. Olson W.K., Manning G.S. // *Ibid.* 1976. V. 15. № 12. P. 2391.
15. Rix-Montel M.A., Grassi H., Vasilescu D. // *Biophys. Chem.* 1974. V. 2. № 3. P. 278.
16. Manning G.S. // *Biopolymers.* 1972. V. 11. № 5. P. 937.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 541.128

**ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧИ НА АЗОТФИКСИРУЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ
СИСТЕМЫ Ti(OH)₃–Mo(OH)₃**

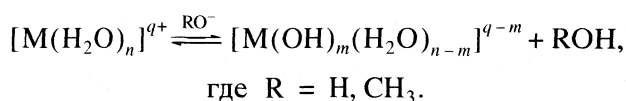
© 2002 г. Н. Т. Денисов, С. И. Кобелева, А. Ф. Шестаков

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области

Поступила в редакцию 23.07.2001 г.

Рассмотрено влияние концентрации щелочи на скорость реакции восстановления азота до гидразина системой Ti(OH)₃–Mo(OH)₃ в различных условиях: при постоянстве концентрации воды и когда концентрации щелочи и воды изменяются одновременно при фиксированном отношении [H₂O]/[KOH] = 8. Сделан вывод о том, что падение азотфиксирующей активности в сильнощелочных средах обусловлено несколькими причинами: образованием неактивных к азоту биядерных комплексов с жесткой структурой, в которых атомы металла связаны тремя мостиковыми OH-группами, что исключает комплексообразование азота и, следовательно, дальнейшее восстановление его до гидразина; уменьшением концентрации свободной воды, без которой восстановление азота в гидроксидных системах не происходит, либо уменьшением концентрации сильного основания CH₃O⁻ при повышенном содержании воды.

Восстановление молекулярного азота в протонных водно-спиртовых средах протекает с участием полядерного активного центра только в щелочных условиях по достижении в каждой конкретной системе определенного значения pH [1, 2, 3]. Это вызвано тем, что увеличение концентрации щелочи приводит к росту восстановительной способности полядерных комплексов, которая проявляется как смещение редокс-потенциала в катодную область [4]. Механизм изменения потенциала заключается в том, что в водно-спиртовой щелочной среде под действием оснований OH⁻ и CH₃O⁻ происходит последовательное равновесное депротонирование координационно связанных в активном центре молекул воды, приводящее к возникновению отрицательного заряда кластера:



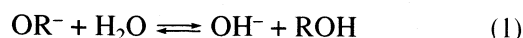
Прямыми измерениями методом электролиза [5] показано, что гидроксокомплексы Mo(III) в кислой среде имеют положительный заряд, а в щелочной – отрицательный.

Другим важным свойством азотфиксирующих в протонных средах систем является наличие колоколообразной зависимости скорости реакции восстановления азота от pH [2, 3, 6, 7]. Представляется очевидным, что незначительная реакционная способность в слабощелочных средах обусловлена низкими значениями концентраций отрицательно заряженных кластеров, в то время как ее падение в сильнощелочных средах на первый взгляд кажется не вполне понятным. Из построенных кинетических моделей [8, 9] следует,

что уменьшение скорости восстановления азота в сильнощелочных средах обусловлено снижением концентрации комплексов, обладающих максимальной активностью, с аквалигандами из-за связывания воды в прочные комплексы K(H₂O)₄⁺ [8]

и OR(H₂O)₃⁻ [9] (изменения концентрации щелочи достигались при постоянстве концентрации воды). Проверка такой интерпретации является целью данной работы. Для этого выполнены эксперименты по восстановлению азота в Ti(III)–Mo(III) гидроксидной системе в условиях, когда концентрации щелочи и воды изменяются одновременно при фиксированном отношении [H₂O]/[KOH] = 8.

Согласно анализу влияния соотношения вода-щелочь на азотфиксирующую активность гидроксидных систем [10], можно сделать следующие заключения. По сравнению с ранее изученным случаем постоянного содержания (3.5 об. % H₂O или [H₂O] = 1.94 M), в условиях, когда [H₂O]/[KOH] = 8, в слабощелочных средах падает абсолютная концентрация свободной воды. Это приводит к обеднению активных центров водой и к снижению их реакционной способности. В сильнощелочных средах из-за заметного увеличения общего содержания воды происходит смещение равновесия гидролиза по реакции



(константа равновесия $K \sim 144$ [10]), что приводит к заметному снижению концентрации сильного основания – метилат-иона. Из соотношения

$$[OR^-] = \frac{[KOH][ROH]}{[ROH] + K[H_2O]},$$

следующего из (1) с учетом $[\text{OH}^-] + [\text{OR}^-] = [\text{KOH}]$ находим, что в сильнощелочных средах при $[\text{KOH}] \sim 2 \text{ M}$ величина $[\text{OR}^-]/[\text{KOH}]$ составляет 0.08 и 0.0086 в условиях $[\text{H}_2\text{O}] = 1.94 \text{ M}$ и $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{KOH}] = 8$ соответственно. Уменьшение концентрации основания CH_3O^- почти в 8 раз, более сильного по сравнению с OH^- [10], снижает равновесную долю депротонирования координационно связанной воды в аквагидроксокластерах. Этим объясняется малая активность гидроксидных систем при большом содержании воды, когда падает концентрация метилат-иона, и вышеприведенная оценка показывает дополнительное снижение активности в случае $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{KOH}] = 8$ по сравнению со случаем $[\text{H}_2\text{O}] = 1.94 \text{ M}$.

Таким образом, при переменном содержании воды в системе следует ожидать более резкого снижения активности при концентрации щелочи большей или меньшей оптимальной по сравнению со случаем постоянства концентрации воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

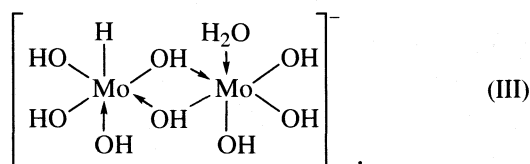
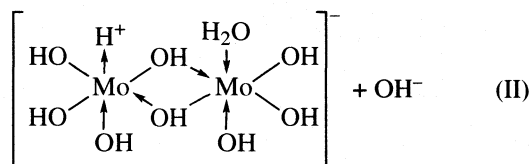
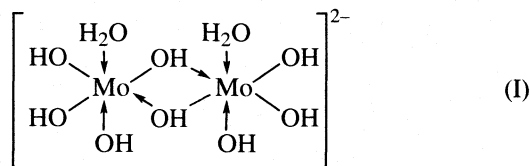
Опыты проводили в стеклянном двухкамерном сосуде, в одну часть которого вносили водно-метанольный раствор, содержащий хлориды Mo(III) и Ti(III) в соотношении 1 : 10, в другую – раствор KOH в метаноле. Сосуд помещали в автоклав, тщательно продували азотом и поднимали давление N_2 до 80 атм. После термостатирования автоклава при 333 К смешивали реакционные компоненты, и далее реакцию проводили при той же температуре при энергичном встряхивании. В данных условиях кинетические кривые имеют линейный характер, и выход гидразина за 1 мин реакции строго соответствует начальной скорости реакции. Анализ продуктов реакции на гидразин проводили по реакции с *n*-диметиламинобензальдегидом.

Раствор TiCl_3 готовили растворением металлического титана (марки "о.с.ч.") в перегнанной HCl в инертной атмосфере; раствор MoOCl_3 – растворением MoCl_5 в метаноле. Трехвалентный молибден получали восстановлением MoOCl_3 в метаноле амальгамой цинка в присутствии TiCl_3 непосредственно перед опытом. Более подробно методика эксперимента описана в [1, 2].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предыдущие исследования [10] показывают, что активным центром в системе Ti-Mo является биядерный комплекс Mo . По мере роста концентрации щелочи он из нейтральной формы переходит в моноанион. Эта форма является основной и в сильнощелочных средах, как предполагалось при построении кинетических моделей восстановления азота, и как было подтверждено методом электролиза [5]. Последующее депротони-

рование координационно связанной воды приводит к дианиону, который обладает увеличенным восстановительным потенциалом и является (поэтому) нестабильной частицей:

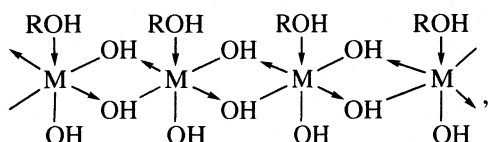


Для гидроксокластера Mo с анионным зарядом 2^- можно представить несколько возможных структур. Мы, как и в [11], отдаем предпочтение симметричной структуре I, где аква-группы занимают места обоих мостиковых лигандов, и каждый Mo -центр несет отрицательный заряд. Наличие большого анионного заряда является причиной неустойчивости этой формы, и вследствие диссоциации молекулы воды в координационной сфере с отщеплением OH^- в раствор она превращается в гидридный комплекс III, где металл уже имеет формальную степень окисления Mo^{4+} за счет акцептирования координированным протонным электронным парой. Именно при такой трансформации активного центра происходит внутримолекулярный редокс-переход, результат которого закрепляется в последующем процессе гидролиза посредством образования молекулярного водорода.

В присутствии азота наиболее вероятен, с нашей точки зрения, такой механизм реакции [10], когда сначала молекула азота входит в состав гидроксокластера Mo с анионным зарядом 2^- , занимая мостиковое положение. При этом вместо одного аква-лиганда находится гидроксил. Затем, после образования биядерного гидрид-азотного комплекса Mo(IV) , он сначала двухэлектронно восстанавливается избытком Ti(III) , и лишь потом при внутримолекулярном переносе атома H на координированную молекулу азота происходит ее четырехэлектронное восстановление с образованием гидразинового производного. Основываясь на схеме диссоциации молекулы воды в

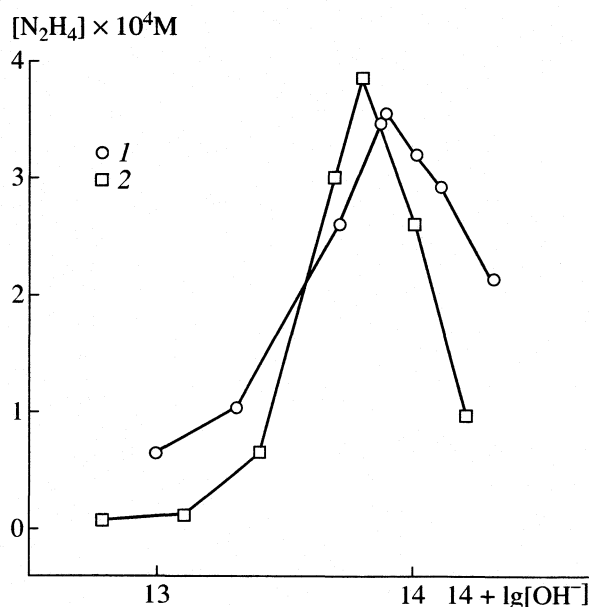
координационной сфере (см. выше) можно было бы полагать, что образующийся в результате этой диссоциации протон переходит не на металл, а на координированную молекулу азота. В этом случае происходило бы только двухэлектронное восстановление молекулы азота с образованием диимидного производного. Поэтому такой механизм восстановления азота нам представляется менее вероятным. Изменение азотфиксирующей активности обусловлено только различием концентрации активной формы Мо при разной концентрации щелочи.

Изменение концентрации воды в системе влияет на соотношение молекул воды и спирта в координационной сфере гидросокомплексов металла, структуру которых можно в общем виде представить схемой:



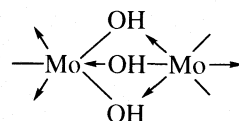
где при малых концентрациях воды преимущественно $R = CH_3$, а при малых концентрациях спирта $R = H$. Как показало исследование целого ряда гидроксидных систем в отсутствие воды или при ее незначительном содержании в системе восстановление азота практически не происходит [12], т.е. азотфиксирующей способностью обладают лишь аквагидросокомплексы. Это мы объясняем тем, что при сосредоточении отрицательного заряда на фрагменте гидросокомплекса металла последующие образования гидридного комплекса $M-H$ значительно легче происходят при отщеплении OH^- от координационно связанной воды, при отщеплении OR^- от координационно связанного спирта.

Экспериментальные данные, о влиянии концентрации щелочи на скорость реакции образования гидразина при постоянном отношении $[H_2O]/[KOH]$ и при постоянстве концентрации воды приведены на рисунке. Из рисунка видно, что колоколообразная зависимость в первом случае сохраняется, и, более того, в соответствии с высказанными выше соображениями, ее максимум становится даже более острым. Вместе с тем, нам представляется, что из полученных данных следует, что снижение концентрации свободной воды является не единственной причиной падения активности в сильнощелочных средах при постоянстве общего содержания воды. На эту мысль наводит то обстоятельство, что при существенно различных способах изменения рН (рисунок) величина максимума активности системы и его положение, тем не менее, примерно сохраняются. Это объясняется тем, что начиная с определенной концентрации щелочи начинает действовать некоторый дополнительный общий тормозящий фактор.

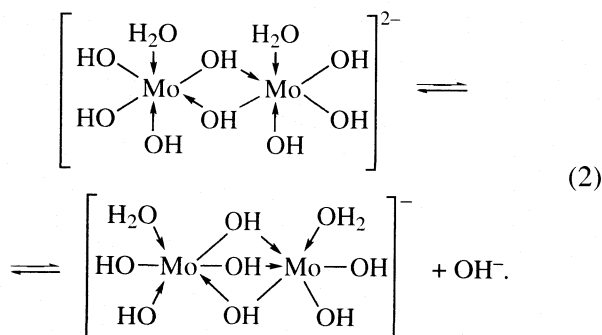


Влияние концентрации щелочи на выход гидразина в системе $Ti(OH)_3-Mo(OH)_3$ при постоянном количестве воды 1.94 М (1) и при постоянном значении отношения $[H_2O] : [KOH] = 8$ (2); $p_{N_2} = 80$ ат., $[Ti] = 5 \times 10^{-2}$ М, 333 К, $Ti : Mo = 10$, время реакции – 1 мин.

Как известно из [13], в $Ti-Mo$ гидроксидной системе в сильнощелочных средах молибден существует в основном, в виде димеров, в которых атомы металла связаны тремя $\mu-OH$ -группами



Такой структурный фрагмент обнаруживается и в других случаях, например, в гидросокомплексах вольфрама [14]. На этом основании можно считать, что при достаточно высоких значениях рН наряду с равновесным образованием гидридной формы кластера (структура III) следует учитывать иной способ стабилизации Мо-комплексов с большим отрицательным зарядом при отщеплении OH^- путем их трансформации в трехмостиковые димеры:



Согласно нашим представлениям [10], кластеры с жесткой трехмостиковой структурой неактивны в реакции восстановления азота, даже в случае дальнейшего превращения молекулы воды в гидридный лиганд, из-за невозможности образовывать с N_2 таких биядерных комплексов, в которых расстояние металл–металл могло бы меняться соответственно удлинению связи N–N при восстановлении молекулы азота. Как обсуждалось выше, наиболее устойчивой формой молибдена в сильнощелочных средах являются трехмостиковые димеры, несущие заряд 1^- . Поскольку для образования трехмостикового гидридного комплекса требуется дополнительная молекула основания, то из кинетических соображений ясно, что конкурентная реакция выделения водорода через новый гидридный комплекс будет расти с увеличением содержания щелочи, что и объясняет примерное постоянство положения максимума. Для конкретного сопоставления обоих факторов уменьшения азотфиксирующей активности в сильнощелочных средах требуются прямые данные о равновесии (2).

Таким образом, получены новые данные об азотфиксирующей способности гидроксидных Mo-систем. Их рассмотрение показывает наличие нескольких причин падения активности в сильнощелочных средах, в том числе образование неактивных к азоту трехмостиковых биядерных комплексов с жесткой структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32217а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов Н.Т., Кобелева С.И., Шилов А.Е., Шувалов Н.И. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 5. С. 1251.
2. Денисов Н.Т., Бурбо Е.М., Кобелева С.И. // Там же. 1982. Т. 23. С. 874.
3. Бурбо Е.М., Денисов Н.Т., Шувалов Н.И., Шилов А.Е. // Там же. 1983. Т. 24. С. 1505.
4. Зуева А.Ф., Ефимов О.Н., Стрелец В.В. // Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 232.
5. Денисов Н.Т., Кобелева С.И., Шестаков А.Ф. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 145.
6. Бурбо Е.М., Денисов Н.Т., Кобелева С.И. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 6. С. 1401.
7. Бурбо Е.М., Денисов Н.Т., Шестаков А.Ф., Шилов А.Е. // Там же. 1982. Т. 23. № 1. С. 226.
8. Dzide J., Kebarle P. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 7. P. 1466.
9. Либрович Н.Б., Майоров В.Д. Молекуляр. спектроскопия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. С. 170.
10. Денисов Н.Т., Шестаков А.Ф., Кобелева С.И. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 5. С. 1079.
11. Paffet M.T., Ansen F.S. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 1996.
12. Денисов Н.Т. Дис. ... докт. хим. наук, Черноголовка: ИПХФ РАН, 1987.
13. Баженова Т.А., Иоффе М.С., Качапина Л.М. и др. // Журн. структур. химии. 1978. Т. 19. С. 14047.
14. Albano V.G., Ciani G., Manassero M. // J. Organomet. Chem. 1970. V. 25. P. 55.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 546.431.64356

КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА
ПРИ ДЕГАЗАЦИИ ВТСП-КЕРАМИКИ $(\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})_2\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$

© 2002 г. Л. А. Андреев, О. Н. Петрова

Московский институт стали и сплавов

Поступила в редакцию 10.10.2001 г.

Манометрическим методом изучена кинетика выделения растворенного кислорода из керамики $(\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})_2\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ при пониженных давлениях газообразного кислорода. Установлено, что скорость элементарной стадии, лимитирующей переход атомов кислорода через границу “твёрдый раствор–газ”, пропорциональна концентрации раствора. Определены значения константы скорости этого процесса k_{\uparrow} в интервале 943–1023 К.

Имеющиеся литературные данные о кинетике взаимодействия висмутовых ВТСП-керамик с кислородом весьма ограничены и настолько противоречивы [1–10], что не позволяют сформулировать какую-либо определенную модель этих процессов. Цель настоящей работы состояла в изучении механизма одного из процессов обмена – выделения кислорода из свинцовосодержащей ВТСП – 2212-фазы – при ее вакуумной дегазации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали массивные цилиндрические образцы химического состава $(\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})_2\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_3\text{O}_y$ (диаметр 2.40 мм, длина 10 мм), полученные методом вакуумной инъекции расплава в холодную кварцевую трубку. После этого их подвергали отжигу на воздухе в последовательности: 773 К – 2 ч, 973 К – 2 ч, 1113 К – 20 ч. Фазовый состав образцов как в исходном состоянии, так и после соответствующих термообработок определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 в CoK_{α} -излучении с длиной волны 1.79021 Å. В исходном состоянии образцов не обнаруживали перехода в сверхпроводящее состояние при азотных температурах. Материал был многофазным и состоял из основной фазы (Bi, Pb) -2212, а также значительных количеств CuO и Ca_2PbO_4 .

Кинетику выделения кислорода изучали манометрически. Установка и методика проведения экспериментов детально описаны в [11]. Отметим лишь, что образец находился в серебряном тонкостенном тигле, соединенном нихромовой нитью с железным остеклованным сердечником. С его помощью тигель можно было перемещать вертикально внутри измерительной ячейки, являющейся элементом вакуумной системы, из ее хо-

лодной части в зону печи. На каждом образце проводили серию изотермических отжигов, прерывающихся его закалкой путем перемещения в холодную часть ячейки. Период нагрева образца до заданной температуры составлял 5–6 мин. Изменения давления, вызванные газовыделением из образца при его отжиге, в зависимости от условий откачки, регистрировали либо тепловым манометром Пирани, либо стандартным ионизационным манометром ПМИ-2. Схема установки представлена на рис. 1.

Чтобы обеспечить измерение скорости выделения кислорода J по возможности в более широком интервале значений, использовали высокочувствительный ионизационный датчик: (ПМИ-2) с его последовательным подключением в цепь откачки. О кинетике газовыделения в этом случае судят по изменениям давления кислорода при отжиге образца в условиях непрерывной откачки системы. При проведении опытов в данном режиме динамика изменений давле-

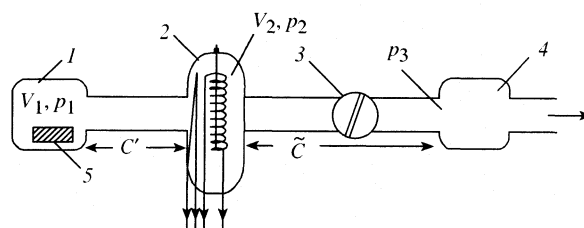


Рис. 1. Схема установки для манометрических измерений скорости газовыделения: 1 – рабочая ячейка, 2 – манометрический датчик, 3 – вакуумный кран, 4 – диффузионный насос, 5 – образец – источник газовыделения; p_1 и V_1 – давление в рабочей ячейке и ее объем, p_2 и V_2 – давление в манометре и его объем, p_3 – давление газа на входе в диффузионный насос, C' и \tilde{C} – проводимости трубопроводов, $\text{м}^3/\text{с}$.

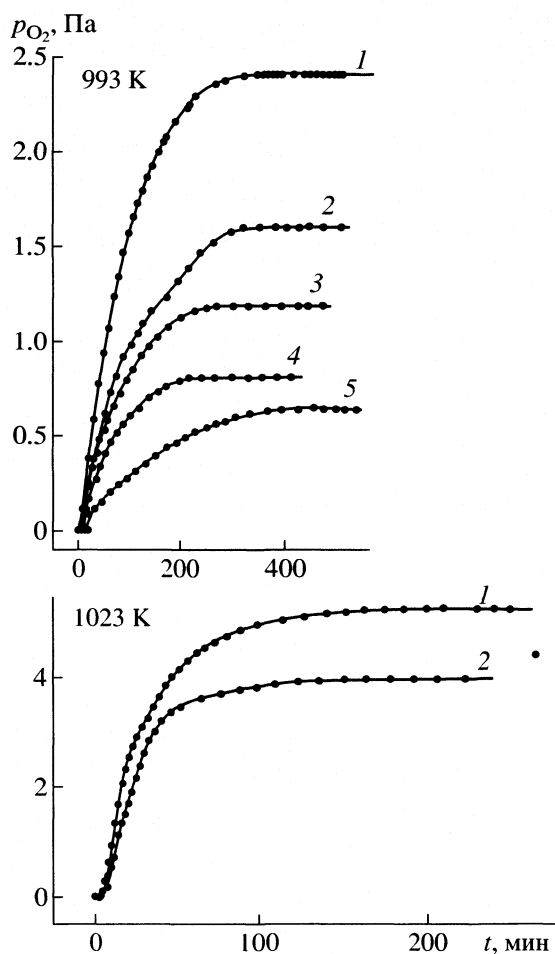


Рис. 2. Кинетика газовой выделения при 993 и 1023 К в замкнутом объеме для различных стадий дегазации образца керамики в пределах области ограниченной растворимости кислорода в 2212-фазе. Номера указывают последовательность отжигов.

ния $p_2(t)$ может быть описана решением системы уравнений

$$\begin{aligned} V_1 dp_1 &= J dt - C'(p_1 - p_2) dt, \\ V_2 dp_2 &= C'(p_1 - p_2) dt - \tilde{C}(p_2 - p_3) dt, \end{aligned} \quad (1)$$

где J – скорость выделения кислорода из образца, м³ Па/с. Обычно $p_2 \gg p_3$.

Решение системы (1) определяет взаимосвязь между $p_2(t)$ и $J(t)$. В общем случае эта связь оказывается наиболее простой и удобной для анализа экспериментальных результатов, если удастся реализовать условия, соответствующие так называемому “квазистационарному” приближению, при котором скорость выделения газа в систему J равна скорости его отвода из нее. Тогда для любого сечения системы должно выполняться условие

$dp/dt \approx 0$, и, как следует из (1), будет справедливым равенство

$$J = \tilde{C} \tilde{p}_2, \quad (2)$$

где \tilde{p}_2 – квазистационарное давление газа. Заменив \tilde{p}_2 на \tilde{p} , запишем (2) в виде

$$J = \tilde{C} \tilde{p}. \quad (3)$$

При этом количество кислорода, выделившегося из образца за отжиг, составит

$$\Delta q = \tilde{C} \int_0^{\tau} \tilde{p} dt, \quad (4)$$

где τ – время отжига. Условие квазистационарности практически выполнялось во всех опытах по дегазации, проводимых нами в условиях непрерывной откачки.

Отметим, что непрерывная откачка при газовой выделении приводит к понижению давления кислорода в манометрическом датчике \tilde{p} . Это дает возможность наблюдать за процессом выделения химически активного кислорода с помощью высокочувствительного ионизационного датчика даже при сравнительно больших J .

Метод непрерывной откачки позволяет получить информацию исключительно о кинетике элементарного процесса выделения кислорода из твердой фазы. Этой ограниченности лишен метод замкнутого объема, в котором дегазация образца осуществляется в отключенной от системы откачки предварительно откачанной измерительной ячейке. При работе в этом режиме кран 3 (рис. 1) закрыт, и для измерений изменения давления кислорода в системе использовали манометр Пирани. Наблюдая за кинетикой установления равновесия в системе газ–твердое тело при дегазации образца в таких условиях, можно получить информацию как о выделении, так и о поглощении кислорода образцом. Несколько характерных кривых установления равновесия газообразный кислород–твердая фаза для серии изотермических отжигов образца исследуемой керамики приведены на рис. 2. Для любого момента времени газовой выделения в условиях замкнутого объема между убылью количества кислорода в образце Δq (моль O₂) и его давлением, очевидно, выполняется равенство

$$\Delta q = \gamma p, \quad (5)$$

где γ – калибровочная постоянная. Для данной установки $\gamma = 1.75 \times 10^{-6}$ моль O₂/Па. Каждый такой отжиг завершается установлением равновесного давления кислорода p_* . Для i -го от-

жиг справедливо $\Delta q_i = 2\gamma p_{*i}$, моль О, а для суммарных потерь кислорода к началу i -го отжига справедливо

$$\Delta q_{\Sigma, i} = \sum_{j=1}^{i-1} \Delta q_j \quad (i \geq 2). \quad (6)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

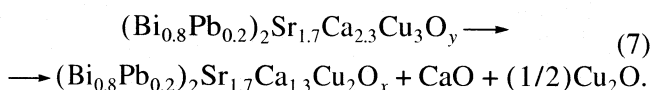
Как показывают данные РФА, удаление кислорода из образца при дегазации сначала приводит к разложению CuO до Cu_2O , а затем происходит исчезновение Ca_2PbO_4 , сопровождающееся образованием CaO . Распад Ca_2PbO_4 не приводит к возникновению каких-либо новых свинцовосодержащих фаз, поэтому естественно предположить, что в результате этого процесса происходит растворение свинца в основной 2212-фазе. После завершения распада Ca_2PbO_4 выявляется область изменений Δq , в пределах которой выделение кислорода не приводит к изменениям фазового состава материала (Cu_2O , CaO , 2212-фаза) и наблюдается монотонное уменьшение равновесного давления кислорода p_* с увеличением суммарных потерь кислорода Δq_{Σ} . Давление диссоциации CaO и Cu_2O слишком мало, чтобы его можно было зафиксировать с помощью манометра типа Пирани. Поэтому эффект выделения кислорода в указанной области изменений Δq_{Σ} , а также характер наблюдаемой здесь зависимости $p_* = f(\Delta q_{\Sigma})$ (монотонное уменьшение), позволяют связать его с выделением кислорода из твердого раствора в 2212-фазе. После достижения некоторой предельной величины Δq_{Σ} дальнейшее выделение кислорода сопровождается распадом 2212-фазы.

В настоящей работе предполагалось изучить кинетику выделения кислорода, растворенного в 2212-фазе. Поэтому опыты по дегазации проводили на образцах, состояние которых соответствовало выделенной нами области составов. Согласно полученным данным, ей соответствует интервал равновесных давлений в пределах $4.5 \geq p_* \geq 0.5$ Па 993 К и $12 \geq p_* \geq 4$ Па для 1023 К. Исследуемый материал является многофазным, и для определения концентрации кислорода непосредственно в 2212-фазе необходимо знать ее массовую долю. Эту величину для выделенной области ограниченной растворимости можно оценить, зная химический ($(\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})_2\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_3\text{O}_y$) и качественный фазовый (Cu_2O , CaO , 2212-фаза) составы материала. Действительно, если принять, что висмут и свинец после распада Ca_2PbO_4 присутствуют в 2212-фазе, а содержание меди, стронция и кальция будет характерным для этого типа соединений, то состав образовавшейся 2212-фазы можно предста-

Таблица 1. Исходные экспериментальные данные для определения начальных скоростей выделения растворенного кислорода J_{0i} в серии изометрических отжигов образца свинцовосодержащей 2212-фазы в условиях замкнутого объема (i – номер отжига)

i	$(dp/dt)_{i,t \rightarrow 0} \times 10^4$	Δc_{0i} , моль О/моль 2212	$\Delta c_{\Sigma, i}$ ($i \geq 2$), моль О/моль 2212
993 К			
1	4.17	0.0420	0
2	3.17	0.0270	0.042
3	2.17	0.0210	0.069
4	2.00	0.0195	0.090
5	2.00	0.0174	0.110
6	1.27	0.0153	0.127
7	–	–	0.142
1023 К			
1	37.00	0.105	0
2	25.50	0.074	0.105
3	16.50	–	0.179

вить формулой $(\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})_2\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_x$ (при $x = 8$ молекулярная масса $M = 893.2$ г). Если это так, то образование такого материала можно, опустив промежуточные стадии, представить уравнением



В результате образуются n молей 2212-фазы, n молей CaO и $n/2$ молей Cu_2O . Зная величину n и массу образца m , легко определить массы сосуществующих в нем фаз. Для выделенной области ограниченной растворимости массовая доля 2212-фазы составила $f = 0.87$. Полученный результат позволяет, согласно (6), от изменений количества кислорода в образце Δq перейти к изменениям концентрации Δc , моль О/моль 2212.

Эксперименты проводили в следующем порядке. Сначала исследуемый образец подвергали многократным предварительным отжигам до тех пор, пока не приводили в состояние, приблизительно соответствующее по концентрации растворенного кислорода в 2212-фазе верхней границе области ограниченной растворимости (о чем судили по величине равновесного давления кислорода при дегазации образца). Далее на этом образце проводили серию отжигов либо при замкнутом объеме, либо при непрерывной откачке. Для каждого такого отжига определяли начальную скорость газовыделения J_{0i} , величину потерь концентрации кислорода Δc_{0i} , а также суммарную

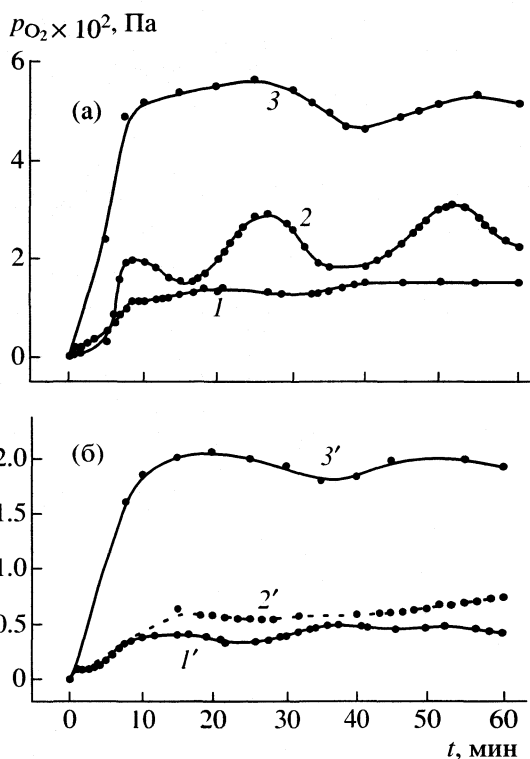


Рис. 3. Кинетика изменения стационарного давления кислорода при газовыделении в условиях непрерывной откачки при 993 (а) и 968 К (б) и различной концентрации растворенного кислорода: 1 – 0.040; 1' – 0.048, 2 – 0.063, 2' – 0.069, 3 – 0.150, 3' – 0.170 моль О/моль 2212.

убыль концентрации кислорода к началу *i*-го отжига:

$$\Delta c_{\Sigma, i} = \sum_{j=1}^{i-1} \Delta c_{0j} \quad (i \geq 2). \tag{8}$$

Убыль концентрации отсчитывали от состояния, соответствующего началу первого отжига.

Если *q* (моль О) – количество атомарного кислорода, растворенного в 2212-фазе, то скорость газовыделения из нее равна

$$J, \text{ моль О/с} = -dp/dt \tag{9}$$

Выражая с помощью (5) изменение количества растворенного кислорода через изменение его давления $dq = -2\gamma dp$, получим

$$J = 2\gamma dp/dt. \tag{10}$$

Кинетика установления равновесия при дегазации образца в замкнутом объеме определяется скоростями двух элементарных процессов: переходом атома через границу из твердого раствора в газовую фазу и растворением. На начальной стадии газовыделения ($p \ll p_*$) скорость растворения пренебрежимо мала и измеренная величина *J* будет отражать лишь скорость первого про-

цесса. На кинетической кривой установления равновесия $p(t)$ (рис. 2) этой стадии соответствует линейный участок возрастания *p*, следующий непосредственно после периода нагрева. Для *i*-го отжига на стадии газовыделения, согласно (10), имеем

$$J_{0i} = 2\gamma(dp/dt)_{i,t \rightarrow 0}. \tag{11}$$

Определенные графически (рис. 2) значения $(dp/dt)_{i,t \rightarrow 0} \equiv \Psi_i$ и другие данные, полученные методом замкнутого объема, приведены в табл. 1.

Для опытов по дегазации образцов при непрерывной откачке условие $\tilde{p} \ll p_*$ автоматически выполняется, и измеренная таким образом величина *J* будет однозначно характеризовать скорость перехода кислорода из твердого раствора в газовую фазу. Согласно (3), эта скорость вычисляется по данным измерений стационарных давлений кислорода \tilde{p} . Экспериментальные кривые, иллюстрирующие процесс установления стационарного давления кислорода \tilde{p} в опытах по дегазации образца в условиях непрерывной откачки, приведены на рис. 3.

Постоянную \tilde{C} в уравнении (2) определяли следующим образом. Сначала дегазацию образца при заданной температуре проводили в условиях замкнутого объема (кран 3 на рис. 1 закрыт), а затем, после выявления линейного участка на кривой $p(t)$, что позволяет определить J_0 , систему переводили в режим непрерывной откачки (кран 3, на рис. 1 открыт). Время установления стационарного давления \tilde{p}_0 весьма мало, и для переходного периода можно составить равенство $\tilde{C}\tilde{p}_0 = J_0$. Постоянная установка, найденная по известным значениям \tilde{p}_0 и J_0 , равна $\tilde{C} = 3.47 \times 10^{-8}$ моль О/Па. Данные, полученные в условиях непрерывной откачки, приведены в табл. 2.

Согласно одному из вероятных механизмов, принимается, что лимитирующей стадией процесса выделения газа из твердого раствора является переход растворенного атома на поверхность образца [12]. Его скорость, очевидно, пропорциональна концентрации растворенного кислорода *c* и поверхностной концентрации свободных мест адсорбции. Ниже рассматривается вопрос, насколько полученные здесь данные согласуются с таким механизмом.

Если *z* – поверхностная концентрация центров адсорбции, а ϑ – степень их заполнения атомарным кислородом, то концентрация свободных центров равна $z(1 - \vartheta)$. Тогда скорость

$$J = k'_1 \Omega c z (1 - \vartheta), \tag{12}$$

где k_{\uparrow} – константа скорости, Ω – площадь поверхности образца. Для высоких температур и небольших давлений обычно $\vartheta \ll 1$. Тогда, обозначив $k'_{\uparrow} z$ через k_{\uparrow} , вместо (12) можно записать

$$J = k_{\uparrow} \Omega c. \tag{13}$$

Если концентрация в начальный момент первого отжига из рассматриваемой серии c_0 , то соответствующая скорость газовой выделения

$$J_{0i} = k_{\uparrow} \Omega c_0. \tag{14}$$

Поскольку концентрация растворенного кислорода к началу i -го отжига равна $c_{0i} = c_0 - \Delta c_{\Sigma, i}$ то

$$J_{0i} = k_{\uparrow} \Omega (c_0 - \Delta c_{\Sigma, i}), \tag{15}$$

а также, согласно (11) и (15), должно выполняться равенство

$$\psi_i \equiv (dp/dt)_{i, t \rightarrow 0} = k_{\uparrow} \Omega (c_0 - \Delta c_{\Sigma, i}) / 2\gamma. \tag{16}$$

Рассмотренный здесь механизм газовой выделения предполагает линейную зависимость ψ_i от величины $\Delta c_{\Sigma, i}$. Это предположение подтверждает линейность графиков зависимости $\zeta_i = \psi_i / \psi_1$ от $\Delta c_{\Sigma, i}$, которые были построены по данным табл. 1 и приведены на рис. 4. Поскольку, согласно (16),

$$\zeta = (\psi_i / \psi_1) = (1 - \Delta c_{\Sigma, i} / c_0), \tag{17}$$

то по наклону экспериментальной прямой $\zeta_i(\Delta c_{\Sigma, i})$ может быть определена концентрация кислорода в начале серии изотермических отжигов c_0 . Таким образом, получено, что $c_0 = 0.19$ и 0.33 моль О/моль 2212 для 993 и 1023 К. Эти значения c_0 характеризуют (приблизительно) предельную концентрацию растворенного кислорода в свинцовосодержащей 2212-фазе при соответствующих температурах. Используя их, можно также определить абсолютные концентрации кислорода в начале каждого i -го отжига c_{0i} , которые, согласно (16), требуются при вычислении константы скорости k_{\uparrow} . Концентрации кислорода в образце c_{0i} для се-

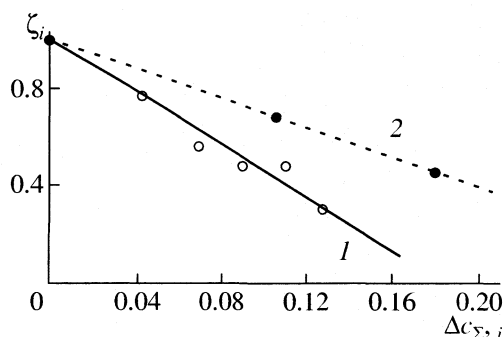


Рис. 4. Зависимости скорости газовой выделения (ζ_i , отн. ед.) от изменений концентрации кислорода ($\Delta c_{\Sigma, i}$, моль О/моль 2212) в образцах в условиях замкнутого объема при 993 (1) и 1023 К (2).

Таблица 2. Исходные экспериментальные данные для определения начальных скоростей выделения растворенного кислорода J_{0i} при проведении серии изотермических отжигов образца свинцовосодержащей 2212-фазы

i	T, K	\bar{p}_{0i}, Pa	$J_{0i} \times 10^9, \text{ моль О/с}$	Δc_{0i}	$\Delta c_{\Sigma, i} (i \geq 3)$
1	943	0.0072	0.25	0.0096	–
2	968	0.0200	0.69	0.0183	–
3	993	0.0530	1.84	0.054	0
4	993	–	–	0.025	0.054
5	943	0.0034	0.118	0.0019	0.079
6	968	0.0060	0.21	0.0058	0.081
7	993	0.0220	0.76	0.015	0.087
8	968	0.0050	0.173	0.008	0.102
9	993	0.0150	0.52	0.007	0.11
10	968	0.0042	0.146	0.003	0.11

Примечание. Условия замкнутого объема ($p_* = 1.82$) – при $i = 4$, при остальных значениях i – условия непрерывной откачки; i – номер опыта, размерность Δc_i – моль О/моль 2212.

рии отжигов образца, а также соответствующие им значения константы скорости k_{\uparrow} , вычисленные по уравнению (16), приведены в табл. 3.

В расчетах использовали площади поверхности Ω , вычисленные по геометрическим размерам образцов в их исходном состоянии. Стеклообразные образцы, полученные методом инъекции расплава в холодную трубку, имели гладкую блестящую поверхность и плотность, близкую к теоретической (на 10–12% ниже). Поэтому можно полагать, что степень шероховатости поверхности таких образцов не очень сильно отлична от единицы.

Если дегазацию образца проводили при непрерывной откачке в режиме квазистационарности,

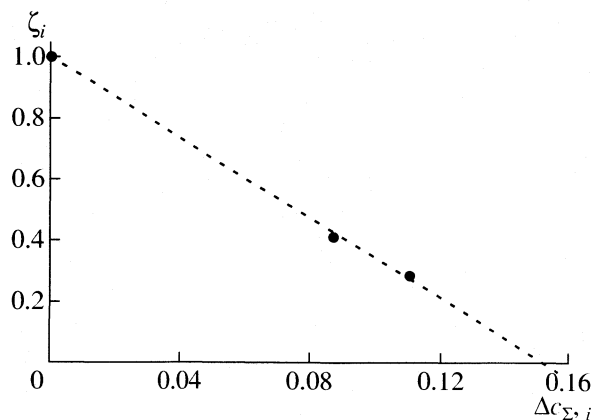


Рис. 5. Зависимость скорости газовой выделения ($\zeta = J_{0i} / J_{01} = p_{0i} / p_{01}$) от изменений концентрации кислорода ($\Delta c_{\Sigma, i}$, моль О/моль 2212) в образце при 993 К в условиях непрерывной откачки.

Таблица 3. Концентрация растворенного кислорода (c_{0i} моль О/моль 2212) в свинцовосодержащей 2212-фазе к началу i -го отжига в условиях замкнутого объема и значения константы скорости (k_{\uparrow} , моль О/(с м²))

i	c_{0i}	$k_{\uparrow} \times 10^4$	i	c_{0i}	$k_{\uparrow} \times 10^4$	i	c_{0i}	$k_{\uparrow} \times 10^4$
993 К						1023 К		
1	0.190	1.05	4	0.100	0.96	1	0.330	5.77
2	0.148	1.03	5	0.080	1.2	2	0.225	5.83
3	0.121	0.86	6	0.065	0.94	3	0.151	5.62

Примечание. Площадь поверхности образца при 993 и 1023 К составляла 7.31×10^{-5} и 3.79×10^{-5} м² соответственно.

Таблица 4. Концентрация растворенного кислорода (c_{0i} , моль О/моль 2212) в свинцовосодержащей 2212-фазе к началу i -го отжига в условиях непрерывной откачки и значения k_{\uparrow} , моль О/(с м²)

i	T, K	c_{0i}	$k_{\uparrow} \times 10^4$
1	943	0.178	0.15
2	968	0.168	0.45
3	993	0.15	1.3
4	993	0.105	–
5	943	0.071	0.18
6	968	0.069	0.33
7	993	0.063	1.3
8	968	0.048	0.4
9	993	0.04	1.43
10	968	0.04	0.4

Примечание. Площадь поверхности образца $\Omega = 9.1 \times 10^{-5}$ м²; $c_0 = 0.15$ моль О/моль 2212.

то, согласно (3) и (15), должно выполняться равенство

$$J_{0i} = \tilde{c} \tilde{p}_{0i} = k_{\uparrow} \Omega (c_0 - \Delta c_{\Sigma, i}), \quad (18)$$

где J_{0i} и \tilde{p}_{0i} – соответственно скорость газовыделения и стационарное давление кислорода в начале i -го отжига, $\Delta c_{\Sigma, i}$ – суммарная убыль концентрации кислорода к началу i -го отжига. Как и ранее, $\Delta c_{\Sigma, i}$ отсчитывается от состояния, соответствующего началу первого отжига образца, для которого

$$J_{01} = \tilde{c} \tilde{p}_{01} = k_{\uparrow} \Omega c_0. \quad (19)$$

Сравнивая скорости газовыделения J_{0i} и J_{01} при одинаковых температурах, можно записать

$$\zeta = J_{0i}/J_{01} = \tilde{p}_{0i}/\tilde{p}_{01} = (1 - \Delta c_{\Sigma, i}/c_0). \quad (20)$$

График функции $\zeta(\Delta c_{\Sigma, i})$, построенный по экспериментальным данным, приведенным в табл. 2, представлен на рис. 5. В пределах достигнутой точности, эту зависимость можно рассматривать как линейную, что согласуется с уравнением (20) и, следовательно, подтверждает предложенный механизм газовыделения. Величина c_0 , найденная в соответствии с (20) из наклона эксперименталь-

Таблица 5. Средние значения константы скорости процесса выделения растворенного кислорода из свинцовосодержащей 2212-фазы (k_{\uparrow} , моль О/(с м²)) при различных температурах

T, K	$\bar{k}_{\uparrow} \times 10^4$
943	0.16 ± 0.02
968	0.40 ± 0.05
993	1.00 ± 0.10
1023	5.74 ± 0.20

ной прямой $\zeta(\Delta c_{\Sigma, i})$, в данном случае составила 0.17 моль О/моль 2212. Зная c_0 , можно по данным, полученным в условиях непрерывной откачки (табл. 2), вычислить по уравнению (18) значения константы k_{\uparrow} . Результаты вычислений k_{\uparrow} приведены в табл. 4.

Средние значения константы скорости \bar{k}_{\uparrow} для ряда температур, вычисленные по данным измерений двух разных методов (табл. 3 и 4), приведены в табл. 5. Эти данные удовлетворительно согласуются с температурой зависимости аррениусовского типа и могут быть описаны уравнением

$$k_{\uparrow} = (5.8 \pm 0.8) \times 10^{14} \exp(-42600 \pm 4570)/T \quad (21)$$

с энергией активации $E_{\uparrow} = 354 \pm 38$ кДж/моль.

Как было показано, скорость процесса выделения кислорода из 2212-фазы линейно зависит от его концентрации в растворе. Подобного типа зависимость характерна для двух различных случаев. В частности, она будет наблюдаться, если лимитирующей стадией процесса является диффузия растворенного в 2212-фазе кислорода, или некоторая поверхностная реакция первого порядка, протекающая с участием растворенного кислорода [13]. Таким образом, неопределенность природы лимитирующей стадии процесса сохраняется. В соответствии с принципом молекулярной обратимости, она может быть установлена, если будут получены данные о кинетике поглощения кислорода исследуемым материалом.

Авторы выражают благодарность Б.С. Бокштейну за полезные замечания при обсуждении материалов настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Suzuki Takiya, Yumamoto Kim-ichi, Hasegawa Nasashi et al.* // *Jap. J. Appl. Phys.* 1999. Pt. 1. V. 38. № 4A. P. 2072.
2. *Miuro Norio, Suzuta Hioki, Dechimara Yuich et al.* // *Ibid.* 1989. Pt. 2. V. 28. № 7. P. L1112.
3. *Ажажа В.М., Бобров Ю.П., Вьюгов П.Н. и др.* // Тез. докл. 2-ой Всесоюз. конф. по высокотемпературной сверхпроводимости. Киев, 25–29 сентября 1989. Секция физ. материаловедения. Киев, 1989. С. 112–113.
4. *Iwase Akihiro, Watanabe Mitsuo, Jwata Todao et al.* // *Jap. J. Appl. Phys.* 1989. Pt. 2. V. 28. № 11. P. L1939.
5. *Безрукова Н.Ю., Сергиевский В.В., Бондаренко М.А., Федотова И.М.* // *Сверхпроводимость: физ., хим., техника.* 1993. Т. 6. № 7. С. 1541.
6. *Zhou C.J., Li T.W., Chen T.G.* // *Physica C.* 1991. V. 179. № 4–6. P. 369.
7. *Фотиев А.А., Слободин Б.В., Фотиев В.А.* // *Химия и техника высокотемпературных сверхпроводников.* Екатеринбург: Институт химии твердого тела, 1994. С. 250–255.
8. *Курумчин Э.Х., Вдовин Г.К., Фотиев А.А.* // *Сверхпроводимость: физ. хим. техника.* 1992. Т. 5. № 12. С. 2360.
9. *Кузнецов М.С., Можаяев А.П., Дикусар М.А. и др.* // Там же. С. 123.
10. *Кузнецов М.С., Можаяев А.П., Дикусар М.А. и др.* // Там же. С. 729.
11. *Андреев Л.А., Петрова О.Н., Комаров А.О. и др.* // *Материаловедение.* 1998. № 6. С. 9.
12. *Барре П.* *Кинетика гетерогенных процессов.* М.: Мир, 1976. С. 278–284.
13. *Фромм Е., Гебхардт Е.М.* *Газы и углерод в металлах.* М.: Металлургия, 1980. С. 159.

СПИНОДАЛЬНОЕ ПРЕДРАССЛОЕНИЕ И “ГРАФИТОИДНОЕ МЕРЦАНИЕ” В ЖИДКОМ ЧУГУНЕ

© 2002 г. В. В. Плошкин

Московский Государственный Индустриальный Университет

Поступила в редакцию 25.10.2001 г.

Строение жидкого чугуна рассмотрено с позиций феноменологической термодинамики реальных растворов. Показано, что при гетерогенизации растворов может наблюдаться восходящая диффузия компонентов, когда миграция последних протекает “против” градиента концентрации, но “по” градиенту химических потенциалов (или активностей). Отмечено, что в случае спинодального расслоения раствора на начальном этапе происходит не гомогенизация его по химпотенциалам (активностям), а, наоборот, гетерогенизация; второй закон термодинамики при этом не нарушается.

Согласно коллоидной теории строения жидкого чугуна [1, 2] последний двухфазен и даже в перегретом состоянии содержит либо графит, либо цементит (как фазу), либо и то, и другое. Автором [3] отмечено, что в основе модели эвтектических металлических расплавов лежат общие положения: а) в жидком состоянии в широком интервале температур взаимная растворимость компонентов остается ограниченной, как правило, (она) не превышает растворимость в твердом состоянии вблизи температуры эвтектики; б) избыточное количество компонента, не входящее в раствор, образует вторую фазу в расплаве; в) вместо расслоения, характерного для системы с ограниченной смешиваемостью компонентов в жидком состоянии, в эвтектических системах происходит самопроизвольное диспергирование – образуется равновесная лиофильная дисперсная система; г) железоуглеродистые расплавы не являются истинными растворами, главными элементами их природы (и) строения – не “ареновые комплексы”, “графитоидные мерцания” и не “спинодальное предрастворение на флуктуациях Краско–Любова”... В системе Fe–C углерод ограничено растворим не только в твердом, но и в жидком железе: истинная растворимость не превышает 1.7–2.0 мас. % [3].

Однако существует и другая точка зрения на строение жидкого чугуна, основанная на атомистическом подходе к позициям феноменологической термодинамики реальных растворов, где жидкие железоуглеродистые сплавы типа чугунов с макроскопической точки зрения являются истинными растворами, а в микроскопическом масштабе характеризуются несколькими уровнями гетерогенности, важнейшими отличительными признаками которых являются различного рода концентрационные неоднородности, временно существующие группировки атомов с химической связью, в том числе комплексы аренового типа.

Такой подход, если не рассматривать состояния, близкие к критической точке расслоения (если она имеется), не противоречит модели микрогетерогенного строения расплавов [4].

Один из серьезных доводов проponentов коллоидной теории строения жидкого чугуна основан на том, что при разливе чугуна в доменном процессе при температурах заведомо выше ликвидуса из расплава летит графитная спель, т.е. кристаллический графит. В [4] при изучении строения двухкомпонентных расплавов для детального описания флуктуаций концентраций, особенно развитых вблизи критической точки расслоения, но существенных и вдали от нее, ввели структурные факторы $S_{NN}(K)$, $S_{N_2}(K)$, $S_{CC}(K)$, описывающие корреляции плотность–плотность, плотность–концентрация и концентрация–концентрация. При этом нулевой предел функции $S_{CC}(K)$ легко вычисляется из термодинамических свойств растворов. Если $S_{CC}(0)$ раствора больше идеального значения атомных долей компонентов N_1N_2 , то флуктуации повышены, т.е. “имеется тенденция к расслоению”. Если же $S_{CC}(0) < N_1N_2$, то они подавлены. Примером системы второго типа могут служить ионные расплавы, где локальное накопление ионов одного знака затруднено.

В [4] также отмечено, что при исследовании рассеяния нейтронов расплавами Fe–C (5, 13 и 17 ат. % C) при температурах на 50°C выше линии ликвидуса атомы углерода в расплаве преимущественно окружены атомами железа. Ближайшее расстояние между атомами равно 0.224 нм, что соответствует твердому карбиду Fe_3C .

Можно предположить, что в субмикронеоднородном однофазном железоуглеродистом расплаве протекают процессы гетерогенизации раствора типа “графитоидного мерцания” – аналога критической опалесценции однофазных (в макроскопи-

ческом масштабе) жидкостей вблизи критической точки. Образующиеся при этом высокоуглеродистые атомные “сегрегаты” частично успевают сохраниться в такой непрерывно флуктуирующей динамической системе, изолироваться от нее в пузырьках газа CO и выносятся ими в атмосферу доменного цеха уже в виде кристаллов графита.

Рассмотрим некоторые аспекты проблемы согласования металлургической науки с металлургической практикой. На основе трудов И.Л. Миркина авторы [5–7], в работе [8] попытались рассчитать частоту и амплитуду концентрационных флуктуаций применительно к графитизации чугуна и стали. Но в связи с тем, что графит – практически стопроцентный углерод, для реализации одной флуктуации размеры системы получались астрономические (например, объем солнечной системы).

Характер кривых на рис. 1 (правее точки H) свидетельствует о том, что системы углеродистых кластеров (как один из уровней гетерогенности) в жидком чугуне подвержена спиноподобному микрорасслоению на две составляющие – высокоуглеродистую и низкоуглеродистую. Эта задача рассмотрена на основе принципов [9], где впервые теория спиноподобного распада применена к макроскопически однофазным стабильным растворам (например, в системах типа Fe–Cr), склонность к расслоению которых проявляется только на субмикроскопическом уровне в отдельных короткоживущих объемах. В области смешиваемости однотипных фаз обычные гауссовы флуктуации концентрации компонентов твердых растворов могут “забрасывать” отдельные субмикрообъемы металла в спиноподобную область, где они тут же (ибо спиноподобный распад, в отличие от фольмеровского, не имеет инкубационного периода) начинают расслаиваться на “бедные” и “богатые” зоны. Но затем гауссова флуктуация-родительница “рассасывается” и, следовательно, исчезают и ее производные, чтобы вновь появиться в другом месте. Таким образом, в каждый заданный момент времени какая-то часть твердого раствора находится в расслоенном состоянии с локальным обогащением одним или другим компонентом. Близкая концепция сформулирована и в [10] применительно к пересыщенным растворам. В [11] этот подход распространен на макроскопически слегка недосыщенные твердые растворы, а также и на жидкие растворы с введением во всех случаях термина флуктуации Краско–Любова.

С точки зрения модели микрогетерогенного строения расплавов наличие в растворе кластеров, содержащих десятки и более атомов, с концентрацией, отличной от средней, выполняется обычно вблизи точки критической опалесценции (критической точки расслоения). Возрастание структурного фактора $a(K)$ вблизи критической точки на-

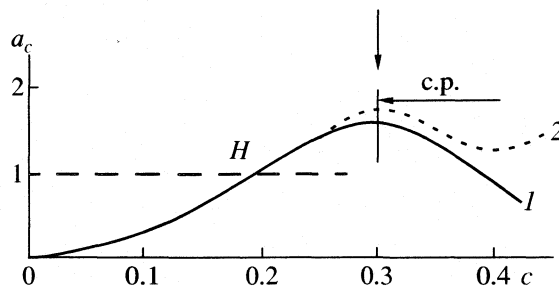


Рис. 1. Концентрационная зависимость активности углерода в расплавах Fe–C при 1400°C (согласно [5]:

$\lg a_c = \lg N_c + 7.47 N_c - 14.83 N_c^2 + 7.78 N_c^3 - 0.8235 + 1013T^{-1}$, при выборе графита в качестве стандартного состояния углерода): 1 – ветвь, построенная по экспериментальным точкам для реальных расплавов; 2 – для пересыщенных жидких растворов; H – точка насыщения жидкого чугуна графитом (согласно приведенному уравнению). Вертикальной стрелкой показан жидкий карбид Fe_7C_3 , правее которого расположена спиноподобная область самопроизвольного безинкубационного расслоения расплавов (с.р.).

блюдали для расплава Li–58% Na, измеряя интенсивность рассеяния рентгеновских лучей при угле отклонения 10^{-3} рад. При 301°C обнаружили узкий пик (увеличение интенсивности в 1.5 раза) из-за явления критической опалесценции [4].

Восходящая диффузия (основной механизм спиноподобного расслоения) в спиноподобной области до сих пор рассматривалась только по отношению к градиентам концентрации, но не активности, где диффузия продолжает быть “нормальной” в том смысле, что компоненты продолжают мигрировать из микрозон с повышенной их активностью в микрозоны с пониженной активностью.

При восходящей диффузии знак коэффициентов диффузии компонентов отрицательный – они стремятся мигрировать из “бедной” области в “богатую”. В трехкомпонентных и более сложных системах восходящая диффузия может наблюдаться просто из-за неравновесного распределения компонентов между микрообъемами металла и фазами. В бинарных же системах (в том числе и Fe–C) она возможна только в спиноподобной области, где первая производная активности компонента по концентрации (da_c/dN_c) отрицательна (правее абсциссы $N_c \approx 0.3$, рис. 1). Следовательно, диффузия, восходящая в спиноподобной области, является таковой только по отношению к градиентам концентрации, но не активности. Диффузия продолжает быть “нормальной”, т.е. компоненты продолжают мигрировать из микрозон с повышенной их активностью в микрозоны с пониженной активностью.

В [12] показано, что при спиноподобном расслоении пересыщенного раствора последний сначала гетерогенизируется не только по концентрациям

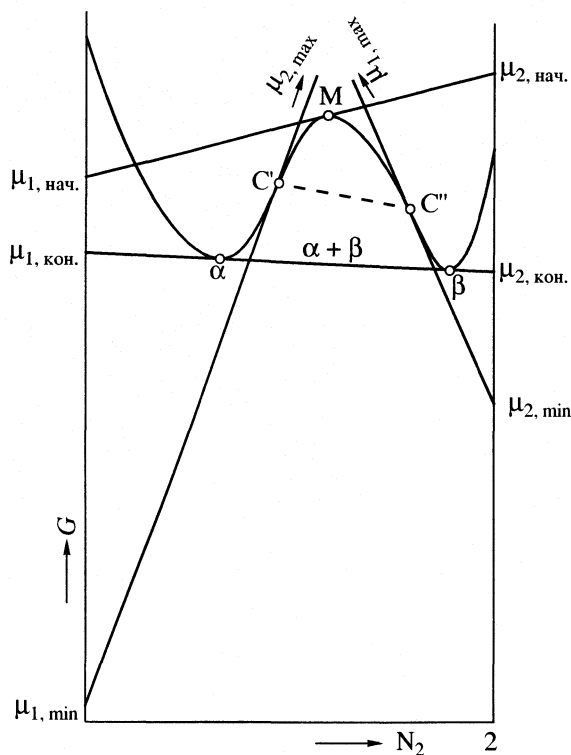


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая “разбегание” химических потенциалов μ_1 и μ_2 компонентов 1 и 2 бинарной системы с областью спиноподобного расслоения (показаны только точки минимумов “min”, а точки “max” оставлены за пределами верхней части рисунка), C' и C'' – точки перегиба кривой.

компонентов, но и по их химическим потенциалам и, следовательно, по активностям¹. Предположим (рис. 2), что мы имеем дело с жидкой бинарной системой 1–2 с синусоидоподобной кривой концентрационной зависимости энергии Гиббса (жидкая система выбрана потому, что в этом случае химическая и упругая спинодали совпадают, ибо механические напряжения от гетерогенизации раствора мгновенно релаксируют в отличие от кристаллических систем). В полностью стабильном состоянии такая система двухфазна в интервале $\alpha + \beta$.

Предположим далее, что раствор состава M был предварительно нагрет до гомогенного однофазного состояния, а затем был переохлажден до изучаемой температуры. Так как фигуративная точка M такого раствора находится на участке кривой G с отрицательной кривизной, безинкубационно начинается расслоение системы на два раствора – “бедный” и “богатый”. В [5] предположено, что этот процесс протекает только до достижения спиноподобной коноды $C'C''$, после чего

¹ При рецензировании монографии [5] профессор А.А. Жуховицкий указал на неординарность такого вывода, но и сегодня данная проблема окончательно не решена.

спиноподобный распад переходит в фольмеровский, когда коэффициенты диффузии становятся положительными. Но расслоение может продолжаться по фольмеровскому механизму и ниже спиноподобной коноды $C'C''$ на рис. 2, так как это не противоречит законам термодинамики. Ведь и в этом случае термодинамический стимул – снижение G системы – сохраняется и при дальнейшем сползании левой и правой фигуративных нод растворов в сторону точек α и β соответственно. Вопрос о том, когда появляется четкая межфазная граница между фазами α и β , остается открытым.

Но в проводимом анализе это не главное. Важно понимать, что химические потенциалы компонентов 1 и 2, прежде чем снизиться от начальных значений $\mu_{1, нач}$ и $\mu_{2, нач}$ до конечных значений, определяемых правилом общей касательной (“натянутой нити”) $\mu_{1, кон}$ и $\mu_{2, кон}$ “разлетаются” в разные стороны. Это означает, что существуют в химической термодинамике случаи, когда не только содержания компонентов, но и их химические потенциалы (а следовательно и активности) стремятся “разлететься”.

По нашему мнению, это объясняет как в жидком чугуна с $a_c < 1.0$ (при выборе графита в качестве стандартного состояния углерода) во флуктуациях Краско–Любова могут возникать и исчезать субмикрочастицы с $a_c > 1.0$ – то, что А.А. Жуков назвал “карбидным или графитоидным мерцанием”.

Таким образом, при гетерогенизации растворов может наблюдаться восходящая диффузия компонентов, когда миграция последних протекает “против” градиента концентраций, но “по” градиенту химических потенциалов (или активностей). В работе рассмотрен случай, когда при спиноподобном расслоении раствора на начальном этапе происходит не гомогенизация его по химическим потенциалам (активностям), а, наоборот, гетерогенизация. Однако второй закон термодинамики при этом не нарушается. Можно предположить, что известное явление выделения графитной спели даже из сильно перегретого жидкого доменного чугуна, однофазного с макроскопической точки зрения, может быть истолковано с использованием изложенных концепций.

Автор выражает благодарность Андрею Александровичу Жукову за ценные замечания при подготовке материала к печати.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вертман А.А., Самарин А.М.* Свойства расплавов железа. М.: Наука, 1969. 279 с.
2. *Залкин В.М.* Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987. 152 с.

3. Залкин В.М. // Процессы литья. 1999. № 1. С. 3.
4. Белащенко Д.К. Структура жидких и аморфных металлов. М.: Металлургия, 1985. 192 с.
5. Жуков А.А. Геометрическая термодинамика сплавов железа. Изд. 2-е. М.: Металлургия, 1979. 232 с.
6. Жуков А.А. Вопросы физической химии структурообразования в железоуглеродистых сплавах: Дис. докт. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1989. 41 с.
7. Жуков А.А., Савуляк В.И., Архипова Т.Ф. // Процессы литья. 1999. № 1. С. 6.
8. Жуков А.А. О флуктуационном механизме зарождения центров графитизации в чугунах и сталях // Металловедение и терм. обрат. 1961. № 5. С. 22.
9. Краско Г.Л., Любов Б.Я. // Физика металлов и металловедение. 1961. Т. 11. № 2. С. 186.
10. Hillert M. // Lectures on the Theory of Phase Transformations / Ed. by H.I. Aaronson. N.Y. 1975. P. 1–50.
11. Жуков А.А., Абдулаев Э.В., Костылева Л.В. // Расплавы. 1987. № 4. С. 70.
12. Жуков А.А. // Физика металлов и металловедение. 1970. Т. 30. № 6. С. 1228.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 541.1

**ОПИСАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРУКТУРИРОВАННЫХ
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ (МЕТОД АНАЛИЗА РАЗМЕРНОСТЕЙ)**

© 2002 г. Г. А. Григорьев*, Ю. Ю. Столяров**, Г. Р. Аллахвердов**, О. В. Азарова*

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

**ООО "Институт фармацевтических реактивов Рефарм", Москва

Поступила в редакцию 06.11.2001 г.

Показана принципиальная возможность описания полной реологической кривой методом анализа размерностей, как в упруговязкой, так и в вязкопластической области для структурированных эмульсий типа масло–вода с различной объемной долей масляной фазы. Получены критериальные уравнения. На основе экспериментальных данных определены константы этих уравнений. Обсуждена принципиальная возможность оценки величины блоков структуры в зависимости от скорости относительной деформации, проведена оценка фрактальной размерности для этих систем.

Описание реологических свойств структурированных дисперсных систем представляет значительные математические трудности. Это связано со сложностью определения межчастичного взаимодействия и фрактальной размерности в таких системах. Не случайно в настоящее время известны десятки уравнений, описывающих полную реологическую кривую (ПРК) [1–6]. К сожалению, эти уравнения не носят универсального характера, хотя в ряде случаев достаточно хорошо описывают экспериментальные результаты для отдельных систем. Однако, во всех перечисленных выше случаях приходится прибегать к упрощающим моделям, либо вводить эмпирические параметры. Можно полагать, что весьма эффективным методом описания реологических свойств окажется анализ размерностей, который не требует априорных допущений. Успех в применении этого метода зависит от удачного выбора существенных переменных.

В настоящей работе делается попытка применить анализ размерностей для описания дисперсных систем, как до предела текучести (в упруговязкой области) так и после предела текучести (в вязкопластической области). Полученные таким образом критериальные уравнения для их реального использования требуют значительного массива экспериментальных данных, однако, после определения констант, они обладают строгими закономерностями, подобно тому, как это имеет место в критериальных уравнениях массопереноса. Очевидно, что набор существенных переменных в упруговязкой области будет отличаться от таковых для вязкопластической области.

В упруговязкой области для структурированных дисперсных систем можно выбрать следующие переменные:

$$\eta = \Psi(\eta_0, \dot{\gamma}, d, F), \quad (1)$$

для второй области

$$\eta = \Psi^I(\eta_0, F, \dot{\gamma}, D, d), \quad (2)$$

где η – вязкость дисперсной системы, η_0 – вязкость дисперсионной среды; $\dot{\gamma}$ – скорость относительной деформации, d – диаметр частиц масляной фазы, F – сила межчастичного взаимодействия, определяющая прочность и фрактальную размерность образующейся структуры, D – диаметр блоков структуры в вязкопластической области, образующихся при разрушении структурной сетки при напряжении $P > P_T$ (предела текучести).

Все эти величины включают три первичных размерности: ньютон, секунда, метр.

Согласно теории Бэкенгема $K = \Pi - R'$, где K – число безразмерных комплексов, Π – число существенных переменных, R' – число первичных размерностей.

Для первой области $K_1^I = 2$, а для второй области $K_2^{II} = 3$.

Составляя безразмерные комплексы из переменных для первой области (1), получим:

$$K_1^I = \eta/\eta_0, \quad K_2^{II} = (\eta_0 d^2 / F) \dot{\gamma}$$

и, следовательно, критериальное уравнение для этой области можно записать в следующем виде:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = A \left(\frac{\eta_0 d^2}{F} \dot{\gamma} \right)^n, \quad (3)$$

где A и n – константы, которые определяются из экспериментальных данных.

Во второй области можно составить следующие безразмерные комплексы:

$$K_1^{\text{II}} = \eta/\eta_0, \quad K_2^{\text{II}} = (\eta_0 d^2/F)\dot{\gamma}, \quad K_3^{\text{III}} = D/d.$$

Тогда критериальное уравнение для этой области –

$$\frac{\eta}{\eta_0} = B \left(\frac{\eta_0 d^2}{F} \dot{\gamma} \right)^m \left(\frac{D}{d} \right)^f, \quad (4)$$

где B, m, f – константы, определяемые на основе экспериментальных данных. Во втором критерии уравнений (3) и (4) входит величина F , которая непосредственно из реологического эксперимента не определяется, поэтому необходимо выразить ее через величины, непосредственно определяемые в эксперименте. Согласно [7, с. 84] эту величину можно представить в виде:

$$P_\tau = C(\phi)(F/d^2), \quad (5)$$

откуда

$$F = P_\tau d^2 / C(\phi), \quad (6)$$

где $C(\phi)$ – структурная константа структурированной системы, которая в свою очередь зависит от объемной доли дисперсной фазы “ ϕ ”.

Подставляя (6) в (3) и (4) и используя уравнение Ньютона

$$P_\tau = \eta_\tau \dot{\gamma}_\tau, \quad (7)$$

где $\eta_\tau, \dot{\gamma}_\tau$ – вязкость и скорость относительной деформации в пределе текучести P_τ , получим:

$$K_2^{\text{I}} = K_2^{\text{II}} = C(\phi) \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\eta_\tau \dot{\gamma}_\tau} \quad (8)$$

или подставляя (8) в (3) и (4) –

$$\frac{\eta}{\eta_0} = A \left(\frac{\eta_0 C(\phi) \dot{\gamma}}{\eta_\tau \dot{\gamma}_\tau} \right)^n = L(\phi) \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_\tau} \right)^n, \quad (9)$$

где

$$L(\phi) = A \left[\frac{\eta_0}{\eta_\tau} C(\phi) \right]^n, \quad (10)$$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = B \left(C(\phi) \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\eta_\tau \dot{\gamma}_\tau} \right)^m \left(\frac{R}{r} \right)^f, \quad (11)$$

где r – радиус капли масла.

Критерий $K_3^{\text{III}} = R/r$ – не может быть определен непосредственно из эксперимента. В настоящее время практически отсутствуют методы достоверного определения радиуса (R) блоков, на которые распадается структурная сетка в вязкопластической области. Попытка определения размеров блоков оптическими методами при очень

сильном разбавлении системы предпринята в [8, 9]. По мнению [7, с. 81] таким образом весьма трудно получить удовлетворительные результаты. Поэтому в настоящей работе критерий K_3^{III} мы выразим через экспериментально определяемые величины, используя полученное в [7, с. 114] выражение

$$D/d = (R/r)_\infty G^{1/[\dot{\gamma}_1(3-f)]}, \quad (12)$$

где $G = \eta_0 \dot{\gamma} / P_\tau$ – приведенная безразмерная скорость деформации, f – фрактальная размерность, коэффициент, представляющий степень в уравнении зависимости P от объемной доли дисперсной фазы.

Подставляя (12) в (11) после ряда преобразований получим:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = B \left(\frac{\eta_0}{\eta_\tau} \right)^\alpha C^m(\phi) \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_\tau} \right)^\alpha, \quad (13)$$

где

$$\alpha = m - f/[\dot{\gamma}_1(3-f)]. \quad (14)$$

Необходимую для расчетов структурную константу $C(\phi)$ получают из независимого эксперимента, либо расчетным путем с использованием некоторых моделей [10].

В этой работе постулируется, что дисперсные частицы объединяются в пространственную сетку прямоугольных цепочек в трех взаимноперпендикулярных направлениях, которые пересекаясь, образуют узлы. Тогда структурный фактор для сдвиговой прочности (предела текучести) выражается следующей формулой:

$$C(\phi) = \frac{(3/2\pi)\phi}{\cos^2[\pi/3 - (1/3)\arccos(6\phi/\pi)^{1/2}]}. \quad (15)$$

Формула (15) дает возможность с некоторым приближением оценить $C(\phi)$. Однако, как показано в [7, с. 99], модель приводит к значению фрактальной размерности $f \approx 1$. Хотя известно, что для таких систем $f = 1.5-2.5$.

В нашей работе мы исключаем $C(\phi)$ из (9) и (13), используя граничные условия, когда в этих уравнениях $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_\tau$ стремится к единице, и эти безразмерные критерии вырождаются.

На основе граничных условий, после ряда преобразований и пренебрегая вязкостью при $\dot{\gamma}$ стремящейся к бесконечности (η_∞) по сравнению со структурной вязкостью $\eta(\phi, \dot{\gamma})$, (что вносит по-

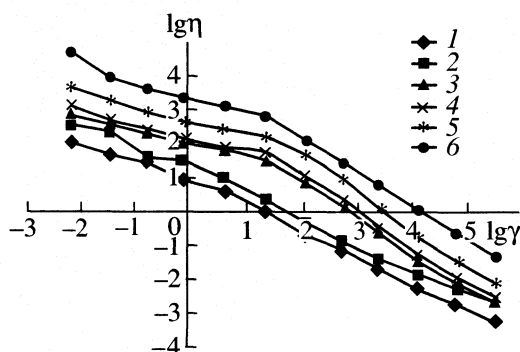


Рис. 1. Зависимости логарифма вязкости ($\ln \eta$) от логарифма скорости относительной деформации сдвига ($\ln \dot{\gamma}$) для объемных долей масляной фазы $\phi = 0.05$ (1), 0.08 (2), 0.12 (3), 0.16 (4), 0.20 (5), 0.32 (6).

грешность порядка 1%) окончательно получены уравнения для упруговязкой области $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_T$

$$\frac{\eta(\phi, \dot{\gamma})}{\eta_0} = K_1 \left(\frac{\eta_0}{\eta_T(\phi)} \right)^\delta \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_T} \right)^n \quad (16)$$

Таблица 1. Исходные данные для расчета констант критериальных уравнений в областях $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_T$ и $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_T$

Точка	$\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_T$			$\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_T$		
	-X	-Y	Z	-X	Y	Z
1	8.03	1.85	8.97	8.48	0.04	8.41
2	8.03	1.11	8.57	8.48	0.73	7.73
3	8.03	0.42	8.35	8.48	1.43	7.08
4	8.48	3.47	9.80	8.48	2.12	6.28
5	8.48	2.73	9.48	8.48	2.81	5.46
6	8.48	2.04	9.23	8.48	3.51	4.83
7	8.48	1.35	8.97	8.48	4.20	4.25
8	8.48	0.65	8.74	8.34	0.36	7.98
9	8.34	3.84	10.04	8.34	1.06	7.29
10	8.34	3.10	9.64	8.34	1.75	6.47
11	8.34	2.41	9.34	8.34	2.44	5.68
12	8.34	1.72	9.06	8.34	3.14	4.98
13	8.34	1.02	8.83	8.34	3.83	4.43
14	8.34	0.33	8.66	8.78	0.24	8.60
15	8.78	3.96	10.59	8.78	0.94	7.89
16	8.78	3.22	10.20	8.78	1.63	6.99
17	8.78	2.53	9.85	8.78	2.32	6.17
18	8.78	1.84	9.57	8.78	3.02	5.43
19	8.78	1.14	9.35	8.78	3.71	4.82
20	8.78	0.45	9.13	9.33	0.28	9.04
21	9.33	3.92	11.25	9.33	0.98	8.53
22	9.33	3.18	10.90	9.33	1.67	7.66
23	9.33	2.49	10.54	9.33	2.36	6.97
24	9.33	1.80	10.27	9.33	3.06	6.27
25	9.33	1.10	10.02	9.33	3.75	5.58
26	9.33	0.41	9.74			

и для вязкопластической области $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_T$

$$\frac{\eta(\phi, \dot{\gamma})}{\eta_0} = K_2 \left(\frac{\eta_0}{\eta_T(\phi)} \right)^\varepsilon \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_T} \right)^\alpha, \quad (17)$$

в которых

$$K_1 = A(A/B)^{n/(m-n)}, \quad (18)$$

$$K_2 = B(A/B)^{n/(m-n)}, \quad (19)$$

$$\delta = \varepsilon = n(m - \alpha)/(n - m) \quad (20)$$

Для определения констант (16) и (17) измерена вязкость дисперсных систем в интервале скоростей относительной деформации от 0.113 до 241.773 с^{-1} при различной объемной доли дисперсной фазы на вискозиметре РПЭ-1м. Результаты представлены на рис. 1 в логарифмических координатах. Как следует из рис. 1 в упруговязкой области ($\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_T$) и вязкопластической области ($\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_T$) результаты для всех значений объемных долей хорошо описываются прямыми с высоким коэффициентом корреляции $R^2 \approx 0.98-1.0$. Совместное решение уравнений этих прямых позволяет определить параметры предела текучести ($P_T, \eta_T, \dot{\gamma}_T$) для каждого значения объемной доли дисперсной фазы. Используя эти данные можно представить зависимость η/η_0 от $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_T$ в логарифмических координатах для областей $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_T$ (рис. 2а, прямые 1-6) и $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_T$ (рис. 2б, прямые 1-6). Для всех объемных долей дисперсной фазы прямые имеют практически одинаковые наклоны в области $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_T$ ($n \approx -0.4$) и $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_T$ ($\alpha \approx -1.0$).

Поскольку в (16) и (17) одновременно варьируется три параметра, определение неизвестных констант K_1, δ, n и K_2, ε, α по массиву экспериментальных данных целесообразно провести методом оптимизации. Для этого представим (16) и (17) в логарифмической форме и введем обозначения:

$$\ln \frac{\eta(\phi, \dot{\gamma})}{\eta_0} = \ln K_1 + \delta \ln \frac{\eta_0}{\eta_T(\phi)} + n \ln \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_T}, \quad (21)$$

$$\ln \frac{\eta(\phi, \dot{\gamma})}{\eta_0} = \ln K_2 + \varepsilon \ln \frac{\eta_0}{\eta_T(\phi)} + \alpha \ln \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_T}, \quad (22)$$

$$\ln(\eta(\phi, \dot{\gamma})/\eta_0) = Y, \quad (23)$$

$$\ln(\eta_0/\eta_T(\phi)) = X, \quad (24)$$

$$\ln(\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_T) = Z. \quad (25)$$

Тогда (21) и (22) можно записать следующим образом

$$Z = a_1 + \delta X + nZ, \quad (21')$$

$$Z = a_2 + \varepsilon X + \alpha Z. \quad (22')$$

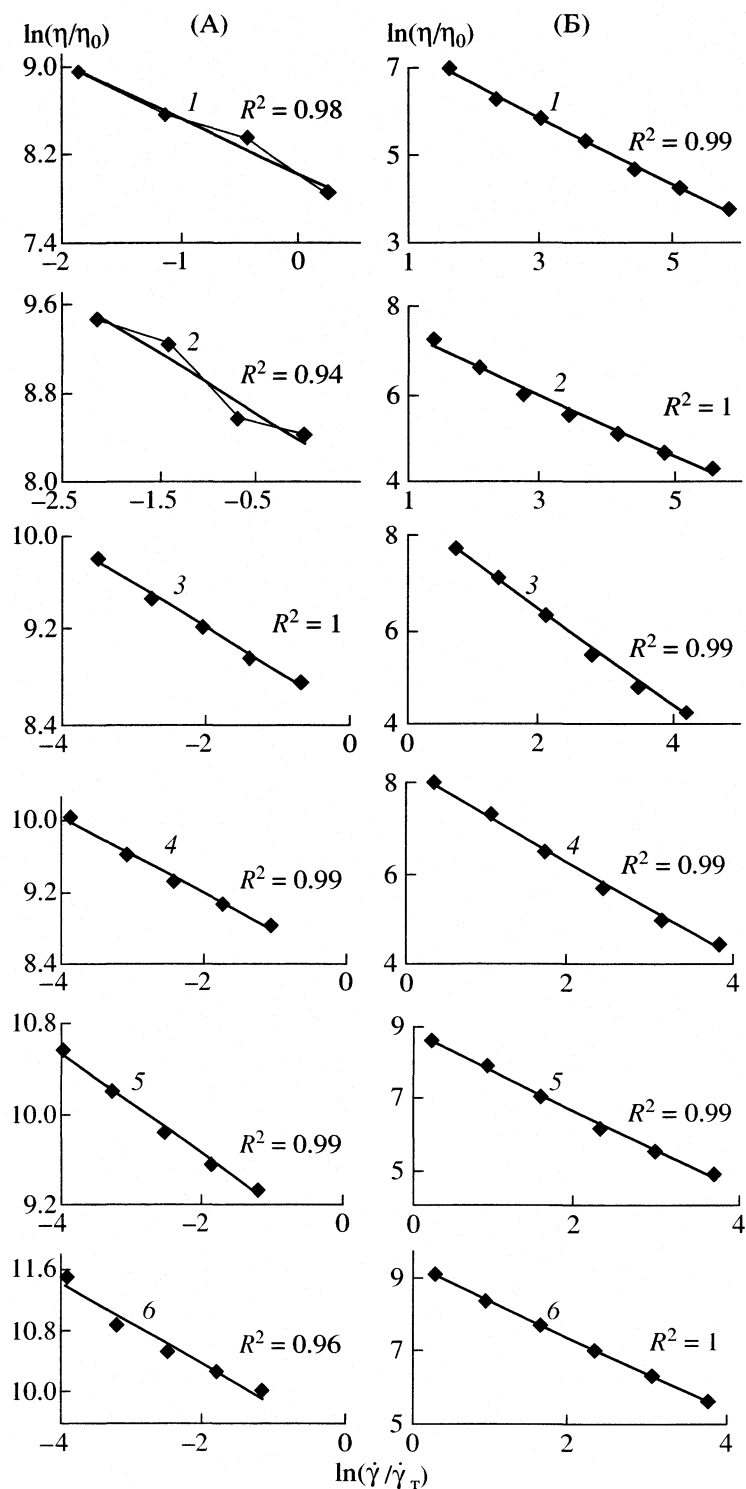


Рис. 2. Зависимости $\ln(\eta/\eta_0)$ от $\ln(\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_T)$ для объемных долей масляной фазы при $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_T$ (А), $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_T$ (Б) и значениях параметров прямых, приведенных в табл. 2.

Неизвестные константы a_1 , δ , n в (21') и a_2 , ϵ , α в (22') определяются методом оптимизации по всем экспериментальным точкам в областях $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_T$ (21') и $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_T$ (22').

Поскольку массив экспериментальных данных превышает количество неизвестных, то мы имеем дело с переопределенной системой, которая позволяет найти оптимальное значение этих констант. Исходные данные для расчета в областях

Таблица 2. Значения параметров прямых, приведенных на рис. 2

Прямая	η_t	γ_t	P_t	ϕ
1	3.06	0.72	2.2	0.05
2	4.04	0.94	3.8	0.08
3	4.81	3.63	17.46	0.12
4	4.19	5.26	22.04	0.16
5	6.49	5.93	38.49	0.20
6	11.25	5.7	64.1	0.32

$\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_T$ и $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_T$ представлены в табл. 1. Оптимизация параметров в области $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_T$ осуществляется по 26 экспериментальным точкам и 114 ступеням оптимизации на компьютере с использованием специальной программы.

В результате оптимизации для области $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_T$ получены следующие значения констант: $a_1 = -1.43$, $\delta = -1.2$, $n = -0.4$. Среднее квадратное отклонение массива экспериментальных данных от оптимальной величины составило $\delta^2 \approx 0.06$. Для области деформаций $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_T$ при оптимизации по 25 точкам и 132 ступеням оптимизации получены следующие значения констант: $a_2 = -0.87$, $\varepsilon = -1.1$, $\alpha = -1.04$.

Используя полученные константы, уравнения (16) и (17) можно представить в виде:

$$\frac{\eta(\phi, \dot{\gamma})}{\eta_0} = 0.24 \left(\frac{\eta_T(\phi)}{\eta_0} \right)^{-1.2} \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_T} \right)^{-0.4}, \text{ для } \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_T, \quad (26)$$

$$\frac{\eta(\phi, \dot{\gamma})}{\eta_0} = 0.4 \left(\frac{\eta_T(\phi)}{\eta_0} \right)^{-1.1} \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_T} \right)^{-1.04}, \text{ для } \dot{\gamma} > \dot{\gamma}_T. \quad (27)$$

В случае $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_T$ [6] в вязкопластической области вязкость складывается из структурной вязкости ($\eta_{стр}$) и вязкости полностью разрушенной структуры при (η_∞).

Следует заметить, что $\eta_\infty \ll \eta_{стр}$, тем не менее ее целесообразно учесть в окончательном уравнении, и следовательно, уравнение (27) можно представить в окончательном виде:

$$\frac{\eta(\phi, \dot{\gamma})}{\eta_0} = 0.4 \left(\frac{\eta_T(\phi)}{\eta_0} \right)^{-1.1} \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_T} \right)^{-1.04} + \frac{\eta_\infty}{\eta_0}, \quad (28)$$

где $\eta_\infty(\phi)$ определяется как и $\eta(\phi)$ в одной и той же серии экспериментов.

Поскольку свойства структурированных дисперсных систем существенно зависят от фрактальной размерности f , целесообразно произвести оценку этой величины. Оценка фрактальной размерности проводили по (14) с использованием найденных в работе констант α , m и γ_1 . Константу $m = -0.6$ определяли по (20), $\gamma_1 \approx 2$ из степенной зависимости P_T для этих систем от ϕ . Использование этих констант приводит к значению фрактальной размерности $f \approx 1.4$, которое указывает на наличие в системе довольно рыхлой структуры, обычно характерной для такого рода дисперсных систем.

Таким образом использование метода анализа размерностей для описания ПРК оказалось весьма эффективным. В результате обработки значительного массива экспериментальных данных удалось найти все эмпирические коэффициенты, что позволяет представить критериальные уравнения для такого типа структурированных дисперсных систем в явном виде. Кроме того, проведена оценка фрактальной размерности для структурированных эмульсий типа масло-вода. Дальнейшее исследование реологических свойств таких систем позволит уточнить величины эмпирических коэффициентов и распространить уравнения на более широкий круг структурированных дисперсных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ostwald W., Auerbach R. // Kolloid Zeitschrift. 1926. В. 38. С. 2.
2. Hershell W. H., Bukley R. // Ibid. 1926. В. 39. С. 291.
3. Cheng D. // C. H. Br Soc. Rheol. Bull. 1989. V. 32. № 1. P. 1.
4. Gillespie T. // J. Colloid. Sci. 1960. V. 15. P. 219.
5. Cross M.M. // Ibid. 1965. V. 20. P. 417.
6. Аллахвердов Г.Р., Столяров Ю.Ю., Григорьев Г.А., Матковская Т.А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1138.
7. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков. М.: Химия, 1992. 256 с.
8. Sountag R.C., Russel W.B. // J. Colloid Interfase Sci. 1987. V. 116. № 2. P. 485.
9. Buscall R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1988. V. 84. № 12. P. 42.
10. Ребиндер П.А. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 154. № 3. С. 695.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 535.37

**ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ РАДИАЛЬНЫХ И ПОСТУПАТЕЛЬНЫХ
ПУЛЬСАЦИЙ КАВИТАЦИОННОГО ПУЗЫРЬКА**

© 2002 г. И. М. Маргулис, М. А. Маргулис

*Государственный научный центр Российской Федерации
“Акустический институт им. акад. Н.Н. Андреева”, Москва*

Поступила в редакцию 25.12.2001 г.

Представлена новая система уравнений динамики кавитационного пузырька, учитывающая одновременно его радиальное и поступательное движение. Проведены расчеты для случаев, когда пузырек находится в поле плоской гармонической стоячей и бегущей волны. Показано, что при быстром сжатии пузырька происходит эффективная “перекачка” энергии радиального движения пузырька в энергию его поступательного движения, и видимое нами плавное поступательное движение нелинейно колеблющихся пузырьков в действительности есть последовательность скачков, которые совершаются при каждом быстром сжатии пузырьков, а в остальное время они практически неподвижны. Максимальная поступательная скорость при сжатии пузырька может достигать нескольких сотен м/с, рассчитанная средняя поступательная скорость пузырька 1–2 м/с совпадает с экспериментальными данными. Показано, что описание поступательного движения колеблющегося пузырька с помощью силы Бьеркнеса может приводить к некорректным результатам, и более правильным является непосредственное определение зависимости среднего перемещения или средней скорости пузырька от времени согласно выведенным уравнениям. В рамках линейной акустики сила Бьеркнеса не позволяет определить среднюю поступательную скорость пузырька в поле плоской бегущей волны, а при нелинейных колебаниях пузырька рассчитанные с помощью силы Бьеркнеса средние смещения оказываются значительно меньше полученных с помощью выведенных уравнений. При нелинейных колебаниях пузырька его поступательное движение сильно демпфирует сжатие пузырька и уменьшает в несколько раз максимальные температуру и радиальную скорость. Поэтому с учетом теплообмена, потери сферичности при сжатии, взаимодействия с другими пузырьками и потоками жидкости, максимальная температура в пузырьках в поле бегущей волны при многопузырьковой кавитации не превышает 1000 К. Полученные результаты позволяют понять причину отличия динамики кавитационного пузырька в однопузырьковой камере и сферического лазерного пузырька от динамики пузырька в “обычном” многопузырьковом кавитационном поле, а также одну из причин возникновения мощных потоков кавитационных пузырьков.

Кавитационные процессы оказывают большое влияние на протекание многих химических и физико-химических процессов [1], что широко используется в химической технологии. В то же время один из основных вопросов теории кавитации об экстремальных параметрах внутри реального кавитационного пузырька в момент наибольшего сжатия остается открытым. Во многом это связано с несовершенством модели, которую обычно используют при описании весьма сложной динамики движения кавитационного пузырька. Для описания этого движения необходимо составление и решение сложной системы дифференциальных уравнений, учитывающих сжимаемость жидкости, теплообмен, испарение и конденсацию паров жидкости, сложную зависимость давления парогазовой смеси в процессе сжатия кавитационного пузырька, его деформацию и т.д.

Для упрощения численного интегрирования обычно использовали ряд допущений, и такая идеализация позволяла упростить теоретический анализ процесса “схлопывания” кавитационного

пузырька. В связи с развитием компьютерной техники и совершенствованием численных методов решения в настоящее время оказалось возможным учесть большее число факторов, влияющих на динамику кавитационных процессов и соответственно интегрировать более сложную систему дифференциальных уравнений [1, 2]. Обычно учет большего числа факторов, уточняющих модель “схлопывания” кавитационного пузырька, заметно уменьшает максимальную температуру, которая достигается в кавитационном пузырьке. Тем не менее, проведенные расчеты показали, что при определенных условиях температура в пузырьке в момент наибольшего сжатия может достигать нескольких тысяч градусов. Этот результат противоречит экспериментальным данным по многопузырьковой кавитации, т.к. имеется по крайней мере 19 (!) групп экспериментальных результатов, показывающих, что высокие температуры в обычных кавитационных пузырьках не достигаются, и механизм сонолюминесценции и звукохимических реакций является не теп-

ловым, а электрическим [3, 4]. В то же время, по-видимому, существуют специальные условия, когда высокие температуры в пузырьке действительно могут достигаться: при сжатии пузырька в однопузырьковой камере [5, 6], или, возможно, при сжатии сферически-симметричного лазерного пузырька [7, 8]. Таким образом, можно полагать, что обычная система дифференциальных уравнений не учитывает какого-то очень важного фактора, который принципиально изменяет динамику пузырька, хотя в некоторых случаях, когда этот фактор отсутствует, решение этой системы уравнений дает корректные результаты.

Мы заметили, что и одиночный пузырек, и сферически симметричный лазерный пузырек в течение всего времени колебаний неподвижно стоят на месте, поскольку в первом случае его удерживают симметричные радиационные силы в стоячей волне, а во втором отсутствуют силы, которые могли бы сдвинуть пузырек с места. При возникновении потока жидкости, сдвигающего одиночный пузырек от центра, он начинает непрерывно двигаться вокруг центра однопузырьковой камеры. При приближении твердой стенки к лазерному пузырьку на него начинает действовать сила притяжения к стенке. В этих двух случаях свечение при сжатии пузырька пропадает, хотя, согласно описанной выше системе уравнений, казалось бы, ничего не изменилось. Мы предположили, что для адекватного описания динамики пузырька необходимо дополнительно учитывать еще один фактор – его поступательное движение.

В данной работе рассматриваются основные причины возникновения поступательного движения пузырьков и его влияние на динамику кавитационных процессов.

Согласно имеющимся экспериментальным данным, кавитационные пузырьки в акустическом поле участвуют в потоках различного масштаба, в которых создаются движущие пузырьки градиенты давления. Обычно их скорость не превышает нескольких метров в секунду [9, 10], что значительно меньше, чем рассчитываемая радиальная скорость стенки на стадии сжатия пузырька. Поэтому обычно считается, что в процессе рассеяния энергии вкладом поступательного движения пузырька можно пренебречь по сравнению с радиальным. Такие выводы были сделаны также на основании выводов линейной акустики, когда изменение радиуса (Δr) пузырька намного меньше радиуса r , и высокие температуры и давления в пузырьке недостижимы в принципе. При изучении различных высоко энергетических процессов, возникающих при кавитации (звукохимических реакций, сонолюминесценции, эрозии, диспергирования и т.д.) необходимо рассматривать нелинейные пульсации пузырька, когда Δr порядка начального радиуса или больше. На данном

этапе для получения более наглядных результатов мы пренебрегали сжимаемостью жидкости и теплообменом при быстром сжатии кавитационного пузырька. В то же время мы учитывали неравновесность процессов испарения и конденсации молекул пара внутри пузырька, что значительно уменьшает параметры пузырька при его сжатии [3, 11].

Выведем систему уравнений, описывающую в общем виде одновременно радиальное и поступательное движение пузырька. Пусть пузырек находится в заданном одномерном звуковом поле давления $p_\infty(x, t)$, где x – пространственная координата, t – время, а характерный пространственный масштаб изменения параметров этого поля (например, длина волны) значительно больше радиуса пузырька r . Для такого поля справедливо уравнение Навье–Стокса:

$$\frac{\partial u_\infty}{\partial t} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} (u_\infty^2) = -\frac{1}{\rho_L} \frac{\partial p_\infty}{\partial x}, \quad (1)$$

где u_∞ – скорость частиц жидкости во внешнем поле, ρ_L – плотность жидкости. Пузырек при движении относительно жидкости создает в ней волну рассеяния. Считая созданное пузырьком поле рассеяния безвихревым, а жидкость несжимаемой, можно ввести потенциал ϕ этого поля, для которого справедливо уравнение Лапласа:

$$\Delta \phi = 0. \quad (2)$$

Решение уравнения будем искать в виде суммы $\phi = (\phi_1 + \phi_2)$, где ϕ_1 – отвечает за рассеяние вследствие радиального, а ϕ_2 – вследствие поступательного движения пузырька. Потенциалы ϕ_1 и ϕ_2 , можно определить из граничных условий:

$$\phi_1 = a/\rho, \quad \phi_2 = -A \cos \theta / \rho^2, \quad (3)$$

где a и A – константы, ρ – радиальная координата, т.е. расстояние от заданной точки жидкости до центра пузырька, $\cos \theta = \cos(x, \mathbf{n})$. Скорость потока рассеяния $\mathbf{v} = \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2$, где $\mathbf{v}_1 = \Delta \phi_1$ и $\mathbf{v}_2 = \Delta \phi_2$, равна:

$$\mathbf{v} = \left(\frac{a}{\rho^2} + \frac{2A \cos \theta}{\rho^3} \right) \mathbf{n} + \left(\frac{A \sin \theta}{\rho^3} \right) \boldsymbol{\tau}, \quad (4)$$

где \mathbf{n} и $\boldsymbol{\tau}$ – векторы нормального и тангенциального направлений к поверхности пузырька. В (4) для определения потенциала поля рассеяния подставим граничные условия: тангенциальная составляющая скорости рассеянной волны на поверхности пузырька непрерывна, а ее нормальная составляющая на поверхности пузырька равна

$$v_n(r) = \dot{r} + u \cos \theta, \quad (5)$$

где \dot{r} – радиальная скорость пузырька, u – поступательная скорость пузырька относительно жидкости. Заметим, что в работах, в которых рассматривалось радиальное движение пузырька, зада-

валось граничное условие $v_n = \dot{r}$, а при изучении поступательного движения пузырька – соответственно $v_n = u \cos \theta$. Из граничного условия (5) получим выражения для констант a и A : $a = -r\dot{r}$, $A = uR^3/2$, т.е. потенциал поля рассеяния и скорость жидкости на поверхности пузырька равны:

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= -r\dot{r} - u \cos \theta r/2, \\ v(r) &= (\dot{r} + u \cos \theta) \mathbf{n} + (u \sin \theta/2) \boldsymbol{\tau}. \end{aligned}$$

Подставим эти выражения в интеграл Лагранжа–Коши

$$\partial \varphi / \partial t + v^2/2 = \frac{p_\infty - p_b}{\rho_L}, \quad (6)$$

где p_b – давление на поверхность изнутри пузырька

$$p_b = (p_g + p_v) - 2\sigma/r + 4\mu\dot{r}/r + \mu u \cos \theta/r, \quad (7)$$

складывается из давления газа и пара ($p_g + p_v$), давления сил поверхностного натяжения и вязкости соответственно. В (7) σ и μ – коэффициенты поверхностного натяжения и вязкости жидкости. Последний член соответствует вязким силам при поступательном движении пузырька. В отличие от обычной формулы для давления вязких сил на поверхности движущегося поступательно твердого шара, в данном случае это давление оказывается в 3/2 раза меньше, т.к. изменились граничные условия [12].

Сумма давлений газа и пара ($p_g + p_v$) в пузырьке, радиус которого изменяется от начального r_0 до r , выражается формулой [13, 14]:

$$p_g + p_v = \left(p_{g0} + \frac{2\sigma}{r_0} \right) \left(\frac{r_0^3}{r^3 - b_1^3} \right)^\gamma + p_s, \quad (8)$$

где γ – отношение теплоемкостей, p_{g0} и p_s – давление газа в начальном пузырьке и давление насыщенного пара при неизменной температуре жидкости T_∞ , b_1 – радиус шара, в котором распределение молекул пара и газа в пузырьке соответствует наиболее плотной упаковке,

$$b_1^3 = 3nb/(4\pi),$$

(b – константа Ван-дер-Ваальса, n – число молей парогазовой смеси).

После подстановки (8) в обычное уравнение динамики пузырька (типа Рэлея – Плесета) Нолтинг и Непайрас получили дифференциальное уравнение, которое оказалось некорректным, поскольку при его использовании максимальная температура в кавитационном пузырьке не зависела от температуры жидкости T_∞ . В [15] показано, что (8) необходимо видоизменить. Согласно уравнению Герца – Кнудсена, критическая скорость стенки $v_{кр}$, выше которой испарением и конденсацией можно пренебречь, сравнительно невелика: при

$T_\infty = 393$ К значение $v_{кр} \approx 5.8$ м/с [14, 16]. При акустических колебаниях средняя скорость радиального расширения пузырька обычно не превышает 2 м/с. Поэтому в момент его наибольшего расширения давление пара внутри него равно p_s . Однако при сжатии пузырька скорость стенки значительно превышает $v_{кр}$, при этом процессы испарения и конденсации не успевают происходить, и пар ведет себя как газ. Поэтому, как показано в [11, 15], при акустических колебаниях (8) для суммы ($p_g + p_v$) приближенно справедлива только на стадии расширения пузырька, а при сжатии более точной является формула:

$$p_g + p_v = \left[\left(p_{g0} + \frac{2\sigma}{r_0} \right) \left(\frac{r_0}{R_m} \right)^3 + p_s \right] \left(\frac{R_m^3}{r^3 - b_1^3} \right)^\gamma. \quad (9)$$

При расчете максимальной температуры T_{max} в пузырьке при использовании (9) вместо (8), получается зависимость T_{max} от температуры жидкости T_∞ , соответствующая экспериментальным данным [1].

Поскольку центр тяжести пузырька перемещается со скоростью \mathbf{u} ,

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + \frac{\partial \varphi_2}{\partial u} \mathbf{u} - \mathbf{u} \nabla \varphi_2. \quad (10)$$

Подставляя (7), (9) и (10) в (6), получим уравнение динамики кавитационного пузырька с учетом его поступательного и радиального движения:

$$\begin{aligned} r\ddot{r} + \frac{3}{2}\dot{r}^2 + \frac{u^2}{8}(9\cos^2\theta - 5) + \\ + \frac{1}{2}r\dot{u}\cos\theta + \dot{r}u\cos\theta = \frac{p_\infty - p_b}{\rho_L}. \end{aligned} \quad (11)$$

Считая, что пузырек сохраняет сферическую форму в течение всего времени своего движения, левую часть последнего уравнения можно усреднить по углу θ . Воспользуемся тем, что (11) выражает закон сохранения энергии: слагаемые в правой части соответствуют работе внешнего поля и газа, а также сил вязкости и поверхностного натяжения над пузырьком (в слагаемом p_b), а в левой – энергии монополюсного (первый и второй члены) и дипольного (члены с третьего по пятый) рассеяния этой энергии пузырьком. Соответственно, энергия монополюсного рассеяния, отнесенная к поверхности пузырька и усредненная по углу θ , определяется выражением:

$$\begin{aligned} A_1 = \frac{1}{4\pi r^2} \oint_s \left[r\ddot{r} + \frac{3}{2}\dot{r}^2 + \frac{u^2}{8}(9\cos^2\theta - 5) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2}r\dot{u}\cos\theta + \dot{r}u\cos\theta \right] 4\pi r dr; \end{aligned}$$

$$A_1 = (r\ddot{r} + 3\dot{r}^2/2) + (u^2/4).$$

Аналогично, усредненная энергия дипольного рассеяния, деленная на $4\pi r^2$, равна:

$$A_2 = \frac{1}{4\pi r^2} \int_0^r \int_0^\pi \left[r\ddot{r} + \frac{3}{2}\dot{r}^2 + \frac{u^2}{8}(9\cos^2\theta - 5) + \frac{1}{2}r\dot{u}\cos\theta + r\dot{u}\cos\theta \right] 2\pi \sin\theta d\theta dr;$$

$$A_2 = (r\dot{u}/6) + (\dot{r}u/2).$$

Заметим, что при первом усреднении сохранились члены с первого по третий, а при втором – четвертый и пятый, т.е. в рассматриваемой задаче, также как и в рамках линейной акустики, члены, отвечающие за монопольное и дипольное рассеяние, ортогональны друг другу.

Уравнение динамики пузырька с учетом как его радиального, так и поступательного движения получается после подстановки вместо записанных в (11) членов их усредненных значений:

$$\begin{aligned} r\ddot{r} + \frac{3}{2}\dot{r}^2 + \frac{u^2}{4} + \frac{1}{6}r\dot{u} + \frac{\dot{r}u}{2} = \\ = \frac{p_\infty - (p_g + p_v) + 2\sigma/r - 4\mu\dot{r}/r - \mu u/(3r)}{\rho_L}. \end{aligned} \quad (12)$$

В уравнении первые два слагаемых отвечают за чисто радиальное движение пузырька с присоединенной массой $3\rho_L V$ (V – текущий объем пузырька), когда поступательная скорость равна 0. Если оставить только эти члены, получим известное уравнение типа Рэлея – Плесета [13, 14]. Если оставить только третье и четвертое слагаемые, получим известное уравнение для движения в жидкости безмассовой сферы постоянного радиуса с присоединенной массой $\rho_L V/2$. Перекрестный член описывается последним слагаемым в левой части (12) и возникает при учете обоих типов движения пузырька.

Для получения замкнутой системы уравнений необходимо определить поступательную скорость пузырька переменного радиуса (u , соответственно, переменной присоединенной массы $\rho_L V/2$). Производная импульса пузырька ($\rho_L V/2$) вдоль оси x по времени равна приложенной к пузырьку разности внешних сил ΔF .

Уравнение для поступательной скорости пузырька получим, используя формулу Остроградского – Гаусса:

$$\begin{aligned} \Delta F = \oint_S (-p_\infty - \mu u \cos\theta/r) dS = -\frac{\partial p_\infty}{\partial x} V - 4\pi r \mu u, \\ u = \frac{1}{V} \left(-\frac{2}{\rho_L} \int_0^t \left(\frac{\partial p_\infty}{\partial x} V + 4\pi r \mu u \right) dt + u(0)V(0) \right). \end{aligned} \quad (13)$$

Выражение для вязкостной силы при поступательном движении пузырька оказывается в 3/2 раза меньше известной силы Стокса для поступательно движущегося твердого шара [12] из-за различия граничных условий на поверхности твердого шара и пузырька. Проанализируем более подробно формулу (13). Можно заметить, что основным фактором, определяющим изменение u во времени, является соотношение между скоростью изменения импульса пузырька и скоростью изменения его объема. Действительно, пусть безразмерный объем пузырька изменяется во времени значительно медленнее, чем безразмерный импульс. Тогда V можно вынести из-под знака интеграла, при этом в отсутствие вязкости $u(t) \approx 2u_\infty(t)$, и (13) переходит в обычное уравнение движения твердого безмассового шарика [12].

В противоположном, и наиболее интересном, случае поступательный импульс пузырька изменяется значительно медленнее, чем его объем, при этом скорость пузырька изменяется пропорционально V^{-1} . Такая ситуация возникает, в частности, при нелинейных колебаниях кавитационного пузырька. Например, для возникновения высокой температуры, после предварительного расширения пузырьку необходимо в течение короткого промежутка времени сжаться в 10–20 раз по радиусу. При этом его поступательная скорость увеличивается в 10^3 – 10^4 раз! Соответственно, в 10^6 – 10^8 раз увеличивается энергия поступательного движения пузырька (3, 4 и 5 слагаемые в левой части формулы (12)), а энергия радиального движения уменьшается (слагаемые 1 и 2).

Таким образом, при быстром сжатии пузырька происходит эффективная “перекачка” энергии радиального движения пузырька в энергию его поступательного движения в направлении поступательного импульса при $r = R_m$; при этом естественно ожидать уменьшения максимальных параметров в пузырьке в момент наибольшего сжатия.

Пусть пузырек находится в периодическом поле давления. Учет радиального движения пузырька приводит к тому, что поступательное движение в фазах растяжения и сжатия неодинаково: при растяжении поступательная скорость $|u(t)| < |2u_\infty(t)|$, а при сжатии $|u(t)| > |2u_\infty(t)|$ [17]. Следовательно, изменение радиуса пузырька приводит к появлению средней по времени поступательной скорости. Обычно для описания поступательного движения колеблющегося пузырька под действием внешнего градиента давления определяют

среднюю за период колебаний действующую на него силу (Бьеркнеса) [18, 19]:

$$F_B = -\rho_L \langle \nabla p_\infty(x, t) V(t) \rangle_t. \quad (14)$$

Для F_B на среднюю за период присоединенную массу $\rho_L \langle V \rangle / 2$, получают ускорение $\langle \Delta F \rangle / \langle m \rangle$ пузырька. Однако этот подход неприменим для описания реального перемещения пузырька, если радиус, a , следовательно, и присоединенная масса, пузырька изменяются. Действительно, в общем случае среднее от отношения не равно отношению средних:

$$\begin{aligned} \langle u \rangle &= -\frac{2}{\rho_L} \left\langle \frac{1}{V} \left(\int_0^t (\nabla p_\infty V) dt \right) \right\rangle \neq \\ &\neq -\frac{2}{\rho_L} \frac{\langle \nabla p_\infty(x, t) V(t) \rangle_t}{\langle V \rangle_t}. \end{aligned} \quad (15)$$

Кроме того, в (14) для F_B не учитывается “перекачка” части радиальной энергии пузырька в поступательную при его быстром сжатии. Более правильным является непосредственное определение зависимости перемещения пузырька от времени, или, при неизменной звуковой частоте, средней скорости пузырька от времени согласно (13).

Система уравнений (12) и (13) определяет как радиальное, так и поступательное движение пузырька в заданном внешнем поле (1). Теперь, задавая различные граничные условия и виды внешнего поля, можно получить различные случаи решения этой общей системы уравнений.

1. Пузырек в пучности давления стоячей волны в неподвижной жидкости. Частным случаем этого решения является движение кавитационного пузырька в однопузырьковой камере [5, 6]. При этом $u_\infty = 0$, $\partial p_\infty / \partial x = 0$, т.е. пузырек неподвижен. Движение пузырька определяется не системой двух уравнений (12) и (13), а одним уравнением – (12), которое переходит в обычное уравнение типа Рэлея – Плесета.

2. Пузырек в поле плоской бегущей синусоидальной волны. Внешнее поле давления и скорости описывается выражениями:

$$\begin{aligned} p_\infty &= p_h - p_m (\sin \omega t - kx), \\ u_\infty &= -u_m \sin(\omega t - kx). \end{aligned} \quad (16)$$

Для определенности будем считать, что пузырек находится в точке с координатой $x \equiv 0$, и в начальный момент времени $u(0) = 0$. В формулах (16) p_h – гидростатическое давление, p_m и $u_m = p_m / (\rho_L c)$ – амплитуды звукового давления и скорости, ω – круговая частота, c – скорость звука в жидкости с пузырьками газа. Эта скорость оказывается в десятки раз меньше скорости звука в жидкости без пузырьков (например, в воде без пузырьков $c = 1500$ м/с, а в воде с пузырьками c достигает 10–

100 м/с теоретически [20, 21] и 40–100 м/с экспериментально [21]). Как будет показано ниже, вследствие поступательного движения пузырька уменьшение c по сравнению со скоростью звука в жидкости без пузырьков сильно уменьшает максимальные параметры пузырька в момент его наибольшего сжатия.

Уравнение (13), описывающее поступательную скорость пузырька, можно упростить для случая бегущей волны:

$$u = \frac{2}{\rho_L V} \int_0^t \left(-\frac{\omega p_m}{c} \cos \omega t V - 4\pi r_0 \mu u \right) dt. \quad (17)$$

Движение пузырька в бегущей волне (16) определяется уравнениями (12) и (17).

Акустические колебания пузырька. В этом случае влияние осциллирующих поступательных колебаний на радиальные пульсации мало, и изменение объема пузырька задается известной формулой:

$$\Delta V(t) = \frac{4\pi r_0 p_m \sin \omega t}{\rho_L (\omega_{res}^2 - \omega^2)}, \quad (18)$$

где $\omega_{res} = (3\gamma p_h / \rho_L)^{1/2} / r_0$ – резонансная частота пузырька, определяемая из формулы Минаэрта [22]. Определим влияние радиальных колебаний на поступательные, подставляя (18) в (17) и пренебрегая вязкостным членом. Поступательное движение пузырька можно представить как суперпозицию двух движений: пузырек осциллирует относительно жидкости с удвоенной амплитудой внешнего поля, а при усреднении по большому промежутку времени он движется со средней скоростью

$$\langle u \rangle \approx u_m \frac{p_m}{\gamma p_h ((\omega_{res} / \omega)^2 - 1)} \quad (19)$$

в сторону от излучателя, если его радиус меньше резонансного, и к излучателю в противоположном случае. Мы приходим к важному результату: несмотря на то, что средняя за период сила, действующая на пузырек, равна нулю и $u(0) = 0$, средняя поступательная скорость пузырька отлична от нуля (как если бы в начальный момент на пузырек действовала бесконечно большая сила). Этот результат можно получить, только если усреднять по времени выражение (16), которое учитывает влияние изменения присоединенной массы пузырька на его поступательное движение. Если бы мы пытались, как и обычно, определить среднюю скорость пузырька с помощью средней за период силы F_B (14), в данном случае равной нулю, мы получили бы, что пузырек должен быть неподвижен. Скорость $\langle u \rangle$ оказывается меньше колебательной поступательной скорости u_m , но

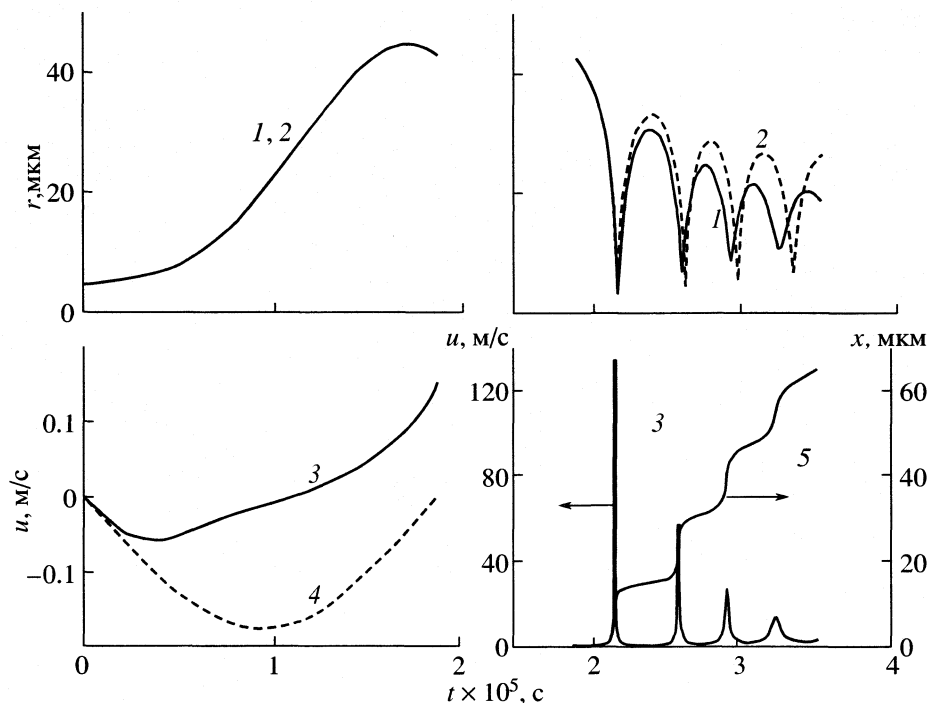


Рис. 1. Зависимости параметров кавитационного пузырька – радиуса (1, 2), скорости (3, 4) и поступательного перемещения (5) – от времени в поле бегущей волны $r_0 = 4.5$ мкм, $c = 1500$ м/с, $\rho_L = 10^3$ кг/м³, $\sigma = 73$ мН/м, $\mu = 10^{-3}$ кг/(с м), $T_\infty = 293$ К, $p_s = 0.025$ атм, $p_h = 1$ атм, $p_m = 1.325$ атм, $\omega = 2\pi 26.5$ кГц. Кривые 2 и 4 построены без учета взаимного влияния радиального и поступательного движений, а 1, 3 и 5 – с его учетом.

при приближении радиуса пузырька к резонансному она может оказаться сравнимой с u_m .

Нелинейные пульсации пузырька. Согласно пояснениям к (13), если относительные изменения объема пузырька велики, влияние поступательного и радиального движений друг на друга оказывается значительным. Рассмотрим пример, показанный на рис. 1, где приведены результаты численных расчетов для колебаний парогазового пузырька с начальным радиусом $r_0 = 4.5$ мкм в воде ($c = 1500$ м/с, $\rho_L = 10^3$ кг/м³, $\sigma = 73$ мН/м, $\mu = 10^{-3}$ кг/(с м)) при 293 К ($p_s = 0.025$ атм) в бегущей плоской гармонической волне ($p_h = 1$ атм, $p_m = 1.325$ атм, $\omega = 2\pi 26.5$ кГц). Расчет параметров пузырька без учета поступательного движения проводился с помощью уравнения Келера – Миксиса [23], учитывающего сжимаемость жидкости. Для расчета давления газа и пара в пузырьке в фазах растяжения и сжатия использовались уравнения (8) и (9), растяжение считалось изотермическим, а сжатие – адиабатическим. Оказалось, что при растяжении пузырька поступательное движение практически не влияет на радиальное, в то же время зависимость (3) $u(t)$ значительно отличается от аналогичной зависимости (4) $u(t) = -2u_m \sin \omega t$, когда не учитывается изменение радиуса пузырька (рис. 1). Например, в фазе растяжения при $r > 33$ мкм, если бы пузырек имел неизменный радиус, он двигался бы к излу-

чательно, однако на самом деле он движется в сторону от излучателя.

При быстром сжатии пузырька поступательный импульс в течение всего времени сжатия остается приблизительно постоянным. Поскольку присоединенная масса пузырька изменяется пропорционально V^{-1} , для поступательной скорости получим соотношение:

$$u \approx u(R_m)(R_m/r)^3,$$

где R_m – максимальный размер пузырька. Согласно расчетам, поступательная скорость пузырька увеличивается с 0.1 м/с в момент, когда радиус пузырька равен максимальному, до 135 м/с (!) в момент наибольшего сжатия. При учете поступательного движения максимальная температура в пузырьке уменьшается с 4200 до 2800 К, т.е. в 1.5 раза. Если не учитывать того, что при сжатии пузырька пар не успевает конденсироваться и ведет себя как газ и вместо более правильного уравнения (9) использовать (8), как это обычно и делают, при учете поступательного движения T_{\max} в пузырьке уменьшается с 21000 К до 3900 К, т.е. в 5.5 раз. Однако, несмотря на значительное изменение давления парогазовой смеси в пузырьке, его максимальные параметры при учете поступательного движения изменились незначительно. Дело в том, что минимальный радиус пузырька, а

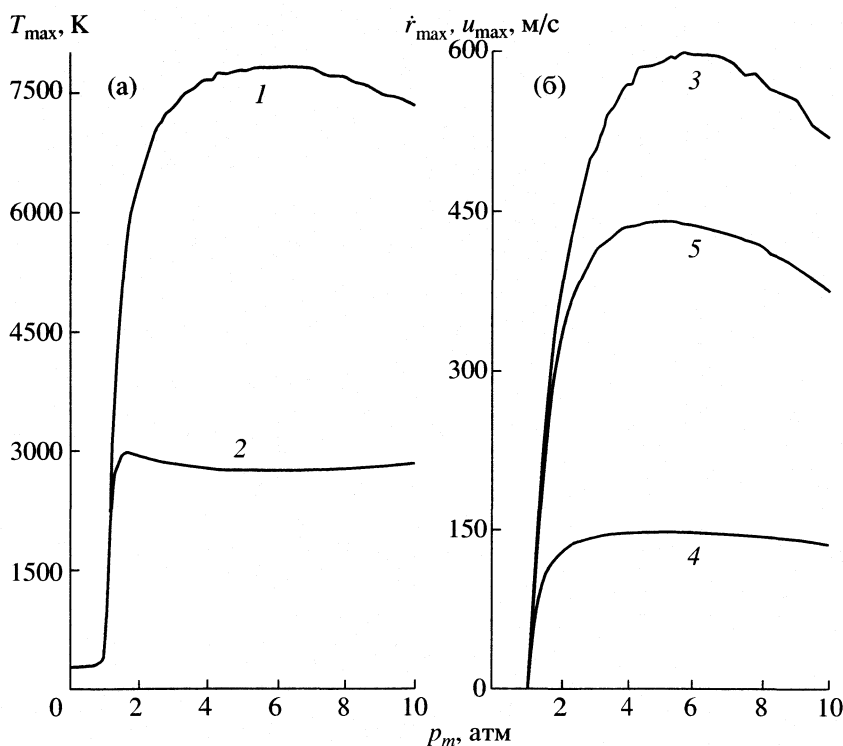


Рис. 2. Зависимости максимальных параметров в пузырьке (а – максимальная температура, б – максимальная радиальная \dot{r}_{max} (3 и 4) и поступательная u_{max} скорости (5)) от звукового давления. Параметры для расчета см. рис. 1. Кривые 1 и 3 построены без учета поступательного движения пузырька, 2, 4 и 5 – с его учетом.

следовательно, и T_{max} , определяются не только давлением пара и газа, но и скоростью поступательного движения. Этот вывод подтверждается расчетом давления парогазовой смеси и давления растяжения в результате поступательного движения:

$$p_u = \rho_L(u^2/4 + r\dot{u}/6 + \dot{r}u/2). \quad (20)$$

При $\gamma = 4/3$ получим, что $p_{gv} \sim r^{-4}$, в то же время $p_u \sim r^{-6}$. Максимальное значение $p_u = 80$ атм, а максимальное давление парогазовой смеси – 180 атм. Численные расчеты при различных начальных радиусах пузырька и различных звуковых давлениях показывают, что влияние p_u оказывается настолько большим, что даже при сжатии пустого пузырька ($p_{gv} = 0$) отношение максимального радиуса к минимальному не превышает 14.

Влияние скорости звука (c) в пузырьковой жидкости на максимальные параметры внутри пузырька – значительный фактор. При неизменном p_m и уменьшении c поступательный импульс пузырька увеличивается (см. (16)), и, следовательно, увеличивается демпфирующее влияние поступательного движения пузырька на радиальное. Расчеты показывают, что при $c \leq 500$ м/с “схлопывание” с созданием высокой T_{max} не происходит.

Максимальная температура (T_{max}) в пузырьке в зависимости от звукового давления p_m в бегущей волне при учете поступательного движения и без его учета представлена на рис. 2а. Расчет производился по уравнениям (12) и (17); при построении кривой, не учитывающей поступательное движение пузырька, использовалось уравнение Келера – Миксиса [23], учитывающее сжимаемость жидкости. Давление пара и газа рассчитывалось по (8) и (9) на стадиях растяжения и сжатия, остальные параметры – такие же как на рис. 1. Если $p_m < 1$ атм, то пузырек совершает почти линейные колебания, при этом его схлопывание невозможно в принципе. Без учета поступательного движения пузырька при увеличении p_m от 1 до 2 атм максимальная температура в пузырьке резко увеличивается, затем, вплоть до $p_m = 5$ атм, следует ее более плавное увеличение, а при $p_m > 5$ атм происходит плавный спад T_{max} . С учетом поступательного движения пузырька, при увеличении p_m от 1 до 1.6 атм максимальная температура в пузырьке сначала резко увеличивается от 293 К до максимально возможной, и далее, вплоть до $p_m = 10$ атм, T_{max} остается приблизительно постоянной. Постоянство T_{max} при увеличении p_m объясняется пропорциональным увеличением поступательного импульса пузырька, демпфирующего сжатие. Следовательно, учет поступательного

движения приводит к уменьшению T_{\max} с 7700 до 2800 К, т.е. почти в три раза (рис. 2а).

Максимальная радиальная скорость \dot{r}_{\max} с учетом поступательного движения пузырька и без его учета, в зависимости от p_m (расчет производился по тем же уравнениям, что и на рис. 2а), представлена на рис. 2б. Как и при рассмотрении максимальной температуры, при $p_m < 1$ атм пузырек совершает почти линейные колебания, и высокие температуры и скорости отсутствуют. Если поступательное движение пузырька не учитывается, \dot{r}_{\max} плавно возрастает при изменении p_m с 1 до 6 атм, а затем плавно падает. При учете поступательного движения \dot{r}_{\max} резко увеличивается при изменении p_m от 1 до 2 атм и затем изменяется незначительно. Таким образом, учет поступательного движения уменьшает максимальную радиальную скорость пузырька приблизительно в четыре раза (рис. 2б). Поскольку \dot{r}_{\max} не превосходит 150 м/с, что значительно меньше скорости звука в чистой воде (1500 м/с), первоначальное пренебрежение сжимаемостью жидкости при выводе системы уравнений (12) и (17) является вполне оправданным.

Дополнительный учет теплообмена между газом внутри пузырька и окружающей пузырек жидкостью приводит к уменьшению максимальной температуры не менее чем в два раза, а давления – на порядок [2, 24]. Кроме того, в расчетах не учитывалась несферичность формы пузырька при его сжатии, которая тоже уменьшает максимальные параметры в пузырьке. Таким образом, при уменьшении скорости звука в пузырьковой жидкости до 500 м/с достижение высокой температуры в пузырьке в поле бегущей звуковой волны невозможно в принципе (напомним, что в воде с пузырьками с уменьшается до 40–100 м/с [20, 21]). Но даже если не учитывать уменьшение скорости звука в жидкости с пузырьками, в реальных кавитационных пузырьках, находящихся в поле бегущей волны, максимально достижимая T_{\max} не превышает 1000 К.

Проведенный анализ показал, что при нелинейных колебаниях пузырька должен возникать новый интересный эффект: в отличие от случая малых радиальных колебаний, когда поступательное движение пузырька относительно жидкости происходит плавно, при нелинейных колебаниях поступательное движение осуществляется скачкообразно (рис. 1). При расширении пузырек как бы останавливается, т.к. его начальная поступательная скорость уменьшается пропорционально $(r_0/r)^3$, и ее влияние на сжатие становится пренебрежимо малым, и при сильном расширении пузырька происходит как бы “забывание” его начальной поступательной скорости. Иными словами, поступательный импульс пузырька при $r = R_m$,

от которого зависит степень влияния поступательного движения на радиальное, определяется не начальной скоростью пузырька, а воздействующей на пузырек силой в течение фазы расширения. В частности, для рассмотренного выше примера, представленного на рис. 1, увеличение начальной скорости с 0 до 5 м/с не влияет на максимальные температуру, поступательную скорость и т.д. При быстром сжатии пузырька происходит его очень быстрое скачкообразное перемещение с непрерывно возрастающей скоростью – скачок, а после сжатия его поступательная скорость опять уменьшается почти до нуля. Таким образом, видимое нами плавное поступательное движение пузырьков есть на самом деле *последовательность скачков, которые совершаются один или несколько раз за период акустических колебаний (при каждом быстром сжатии), а все остальное время пузырьки практически неподвижны* (рис. 1).

Согласно общепринятым представлениям, для пузырька в поле бегущей волны (16) сила Бьеркнеса равна нулю, следовательно, перемещение пузырька за период колебаний также равно нулю. Однако проведенные нами расчеты показали, что полное перемещение Δx пузырька за период колебаний составляет ~65 мкм (рис. 1), что значительно больше амплитуды смещения частиц жидкости в падающей волне ($p_m/(\rho_L c \omega) = 0.5$ мкм). Рассчитанная средняя за период колебаний поступательная скорость $\Delta x/\omega/(2\pi)$ равна 1.7 м/с и соответствует экспериментальным данным [10, 25], согласно которым поступательная скорость пузырьков при развитой кавитации составляет 1–2 м/с.

3. Пузырек находится в поле плоской стоячей синусоидальной волны. Для определенности будем считать, что $u(0) = 0$. Для плоской волны внешнее поле давления и скорости описывается следующими выражениями:

$$p_{\infty} = p_h - p_m \cos kx \sin \omega t, \quad u_{\infty} = u_m \sin kx \cos \omega t. \quad (21)$$

Уравнение (13) для поступательной скорости пузырька можно упростить:

$$u = \frac{2}{\rho_L V} \int_0^t \left(\frac{\omega p_m \sin kx}{c} \sin \omega t V - 4\pi r \mu u \right) dt. \quad (22)$$

Движение пузырька в стоячей волне определяется (12) и (22).

Акустические колебания пузырька. И в этом случае влияние поступательных колебаний на радиальные мало; изменение объема пузырька можно определить из формулы (18), необходимо только заменить p_m на $p_m \cos(kx)$. Поступательные колебания пузырька в поле стоячей волны обычно описывают с помощью введения силы Бьеркнеса (14). Однако, как было показано выше (см. (15)) более корректным является описание движения

пузырька с помощью рассмотрения его средней по времени поступательной скорости. Расчеты показывают, что при линейных колебаниях пузырька его поступательное движение действительно можно представить как движение под действием силы F_B , т.е. обе формулы (13) и (14) приводят к одинаковому результату. Но при нелинейных колебаниях расчеты перемещения пузырька за один период по формуле Бьеркнеса (14) и с помощью системы уравнений (12) и (22) дают совершенно различные результаты (см. ниже).

Нелинейные пульсации пузырька рассматриваются аналогично случаю пульсаций в поле бегущей волны. Однако, в отличие от случая бегущей волны, когда отношение амплитуды звукового давления и амплитуды звуковой скорости не зависит от координаты x , в стоячей волне это отношение пропорционально $\operatorname{ctg}(kx)$. В области $kx \sim 0, \pi, 2\pi \dots$ колебательная скорость волны мала, и влияние поступательного движения пузырька на его радиальные пульсации незначительно, а при $kx \sim \pi/2, 3\pi/2, 5\pi/2 \dots$ колебательная скорость велика, и это влияние весьма велико.

Рассмотрим пример, аналогичный показанному на рис. 1, для колебаний парогазового пузырька в воде и в заданной плоской стоячей волне ($p_m \cos kx = 1.325$ атм). Чтобы отношение амплитуд колебательной скорости и давления были такими же, как и в бегущей волне, выбираем $kx = \pi/4$. Для расчета давления газа и пара в пузырьке в фазе изотермического растяжения и адиабатического сжатия использовались (8) и (9). Поступательная скорость пузырька увеличивается с 0.08 м/с при $r = R_m$, до 106 м/с в момент наибольшего сжатия пузырька. При учете поступательного движения T_{\max} уменьшается с 4200 до 3250 К. Смещение Δx пузырька за период составило 45 мкм, что меньше смещения под действием бегущей волны (65 мкм). Это объясняется различием в зависимости колебательных скоростей u_∞ в бегущей и стоячей волнах от времени (см. (16) и (21)).

Сравним поступательное перемещение пузырька за один период колебаний в поле плоской стоячей волны согласно (12) и (13), и перемещение по обычной формуле $4\pi^2 F_B / (\rho_l \langle V \rangle \omega^2)$, где сила Бьеркнеса F_B рассчитывается согласно (14). Средняя за период колебаний сила Бьеркнеса $F_B = 2 \times 10^{-7}$ Н, средний объем пузырька $\langle V \rangle = 1.4 \times 10^{-13}$ м³, что соответствует радиусу 33 мкм. Следовательно, рассчитанное с помощью силы Бьеркнеса $\Delta x = 2$ мкм, что значительно меньше рассчитанного согласно системе уравнений (12) и (22) $\Delta x = 45$ мкм. Рассчитанная нами средняя за период поступательная скорость пузырька $\Delta x \omega / (2\pi) = 1.3$ м/с лучше согласуется с экспериментальными данными [10, 25], чем скорость 0.05 м/с, рассчитанная с помощью силы Бьеркнеса.

Близость полученных смещений пузырька в поле бегущей и стоячей волн противоречит общепринятым представлениям. Как было замечено выше, смещение пузырька в бегущей волне при расчете по силе Бьеркнеса вообще должно быть равно нулю, а оно оказывается даже несколько больше, чем в случае стоячей волны! Этот результат легко объясняется, если учесть новый механизм возникновения поступательного движения пузырька – при быстром сжатии пузырька происходит эффективная “перекачка” энергии радиального движения пузырька в энергию его поступательного движения в направлении поступательного импульса пузырька при $r = R_m$.

Таким образом, в работе представлена новая система уравнений динамики кавитационного пузырька, учитывающая его радиальные пульсации и одновременно поступательное движение в жидкости. Проведены расчеты для случаев, когда пузырек находится в поле плоской гармонической стоячей и бегущей волны. Показано, что при быстром сжатии пузырька происходит эффективная “перекачка” энергии радиального движения пузырька в энергию его поступательного движения в направлении поступательного импульса пузырька в момент наибольшего расширения. Согласно результатам расчетов, видимое нами плавное поступательное движение нелинейно колеблющихся пузырьков в действительности есть последовательность скачков, которые совершаются один или несколько раз за период акустических колебаний (при каждом быстром сжатии пузырьков), а все остальное время пузырьки практически неподвижны. Максимальная поступательная скорость при сжатии пузырька может достигать нескольких сотен м/с. Рассчитанная средняя поступательная скорость пузырька 1.3 и 1.7 м/с совпадает с экспериментальными данными.

С другой стороны, при нелинейных колебаниях пузырька его поступательное движение оказывает большое влияние на радиальные пульсации – значительно демпфирует адиабатическое сжатие пузырька – уменьшает максимальную температуру в пузырьке в три раза (до 2800 К), а максимальную радиальную скорость в четыре раза (до 140 м/с). Поэтому с учетом теплообмена, потери сферичности при сжатии пузырька, взаимодействия с другими пузырьками и потоками жидкости, максимальная температура в пузырьках в поле бегущей волны при обычной многопузырьковой кавитации не может превышать 1000 К. Значительное уменьшение максимальной радиальной скорости пузырька дает возможность не учитывать сжимаемость жидкости.

Полученные теоретические результаты позволяют понять причину отличия свечения одиночного кавитационного пузырька в однопузырьковой камере, а также сферического лазерного пузырька

ка, от свечения пузырька в “обычном” многопузырьковом кавитационном поле. Кроме того, они позволяют понять одну из причин возникновения мощных потоков кавитационных пузырьков, особенности взаимодействия кавитационных пузырьков с акустическим полем, механизм возникновения кумулятивных струй и других эффектов.

Показано, что описание поступательного движения колеблющегося пузырька с помощью средней за период силы Бьеркнеса может приводить к некорректным результатам, и более правильным является непосредственное определение зависимости среднего перемещения или средней скорости пузырька от времени согласно выведенным уравнениям. В частности, даже в рамках линейной акустики сила Бьеркнеса не позволяет определить среднюю поступательную скорость пузырька в поле плоской бегущей волны, а при нелинейных колебаниях пузырька рассчитанные с помощью силы Бьеркнеса средние смещения оказываются значительно меньше экспериментально полученных величин.

Авторы благодарят М.А. Миронова за полезное обсуждение статьи. Работа выполнена при поддержке Международного научно-технического центра (проект № 1471).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Margulis M.A.* Sonochemistry and Cavitation. L.: Gordon and Breach, 1995. P. 543.
2. *Yasui K.* A New Formulation of Bubble Dynamics for Sololuminescence. Dr.Thesis. Waseda Univ. 1996.
3. *Маргулис М.А.* // Успехи. физич. наук. 2000. Т. 3. С. 263.
4. *Маргулис М.А., Маргулис И.М.* // Ultrasonics Sonochemistry. 2002. V. 9. P. 1.
5. *Gaitan D.F., Crum L.A., Churh C.C., Roy R.A.* // J. Acoust. Soc. Amer. 1992. V. 91. P. 3166.
6. *Barber B.P., Hiller R.A., Lofstedt R. et al.* // Physics Reports. 1997. V. 281. P. 65.
7. *Lauterborn W., Kurz T., Mettin R., Ohl C.D.* // In Advances in Chemical Physics / Ed. by I. Prigogine and S.A. Rice. John Wiley & Sons, Inc. 1999. V. 110. P. 295.
8. *Ohl C.D., Lindau O., Lauterborn W.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 393.
9. *Розенберг Л.Д.* // Мощные ультразвуковые поля. Под ред. Л.Д. Розенберга. М.: Наука. 1968. С. 221.
10. *Ebeling K.J.* // Proc. Soc. Photo-Optic Instrum. Engen. 1977. V. 136. P. 348.
11. *Маргулис И.М., Маргулис М.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 566.
12. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика М.: Наука, 1986. С. 733.
13. *Акуличев В.А.* // Мощные ультразвуковые поля. Под ред. Л.Д. Розенберга. М.: Наука, 1968. С. 129.
14. *Флин Г.* // Физическая акустика / Под ред. У. Мэсона. М.: Мир, 1967. Т. 1Б. С. 7.
15. *Маргулис М.А., Максименко Н.А.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. С. 656.
16. *Plesset M.S.* Bubble Dynamics. Cavitation in Real Fluids. N.Y. 1965.
17. *Прандтль Л.* Гидроаэромеханика. М.: Изд-во Инстр. лит. 1951. С. 455.
18. *Bjerknes C.A.* Hydrodynamische Fernkrafte. Leipzig. 1915. S. 229.
19. *Leighton T.G.* The Acoustic Bubble. L.: Acad. Press, 1994.
20. *Бэтчелор Г.К.* // Механика. 1968. Т. 3. С. 65.
21. *Накоряков В.Е., Покусаев Б.Г., Шрейбер И.Р.* Волновая динамика газо- и парожидкостных сред. М.: Энергоатомиздат, 1990. С. 248.
22. *Minnaert M.* // Phil. Mag. 1933. V. 16. P. 235.
23. *Keller J.B., Miksis M.* // J. Acoust. Soc. Amer. 1980. V. 68. P. 628.
24. *Маргулис М.А., Дмитриева А.Ф.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 875.
25. *Mettin R., Krefting D., Appel J. et al.* // Proc. 3 Conference “Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing”. Paris. 2001. P. 199.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 532.13:546.212:543.422.25

**СПИН-СПИНОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ВОДНЫХ КЛАСТЕРОВ Na^+ И K^+
ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ^{17}O**

© 2002 г. Г. Р. Окроян*, Д. Ф. Кушнарев*, Г. А. Калабин**, А. Г. Пройдаков*

*Иркутский государственный университет

**Российский университет дружбы народов, Москва

e-mail: aciu@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 30.08.2001 г.

Методом спектроскопии ЯМР ^{17}O изучены релаксационные характеристики этого ядра в водных кластерах Na^+ и K^+ . Проведен учет влияния вязкости и pH раствора на значение времени спин-спиновой релаксации ядер ^{17}O . Отмечены повышенные значения времен спин-спиновой релаксации для обоих электролитов в диапазоне концентраций от 10^{-5} до 4 моль/л относительно бидистиллированной воды, что свидетельствует о структурировании водной матрицы обоими катионами.

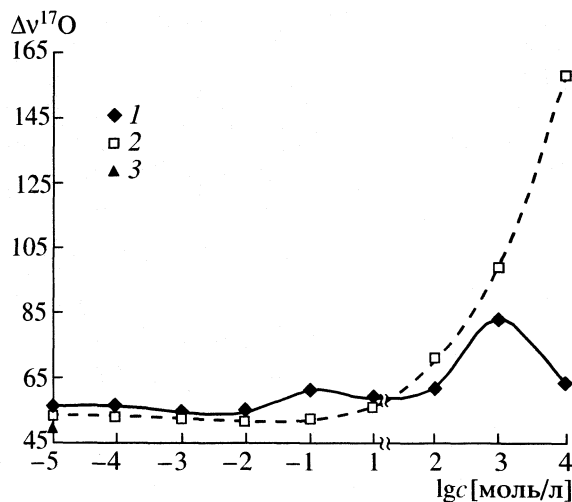
Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) водных растворов электролитов на ядрах изотопа кислорода ^{17}O , как структурообразующего матрицу воды элемента – важный метод изучения структуры воды [1]. В водных системах, содержащих ионы калия и натрия с одним и тем же противоионом (Cl^-), с увеличением концентрации электролитов в диапазоне от 0.2 до 4 моль/л обнаружено дезэкранирование ядер кислорода, что не отражает эффекта нарушения сетки мостиковых водородных связей [2]. Значения мольного химического сдвига ядер ^{17}O (точность измерения ± 0.5 м.д.), для водных растворов NaCl и KCl практически одинаковы, хотя по своим свойствам взаимодействия с водой катионы K^+ и Na^+ существенно отличаются. Так в [3–4] методом компьютерного моделирования показано, что K^+ обладает отрицательной а Na^+ положительной гидратацией. При этом под отрицательной гидратацией понимается увеличение подвижности молекул воды в растворах достаточно больших однозарядных ионов. Это проявляется в увеличении коэффициента самодиффузии молекул воды в растворе, уменьшение скорости спин-спиновой релаксации ядер растворителя, уменьшение вязкости раствора относительно чистой воды [5].

Изучение систем “вода–неэлектролит” в сильных магнитных полях ($B_0 \geq 11$ Тл) показали перспективность применения спектроскопии ядерного магнитного резонанса, особенно измерений времен релаксации ядер ^{17}O , поскольку значения его химических сдвигов оказались менее чувствительным к сольватационным эффектам [6]. Обнаружено различное влияние на строение водной матрицы неэлектролитов (алифатических и ароматических углеводородов) обусловленное слабым гидрофобно-гидрофильным взаимодействием молекул воды с π -электронными системами

ароматических колец или алифатическими углеводородами. Выявлено, в частности, доминирующее над эффектами гидрофобной гидратации метиленовых, метиленовых, метильных групп “дестабилизирующее” строение воды свойства ароматических углеводородов при концентрации их в воде $\approx 10^{-5}$ моль/л [7].

В настоящем сообщении представлены результаты измерений методом спектроскопии ЯМР ^{17}O химических сдвигов и времени релаксации ядер ^{17}O в системах $\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ с целью охарактеризовать проявления механизмов положительной и отрицательной гидратации в параметрах спектров ЯМР ^{17}O водной матрицы. Параметры спектров ЯМР ^{17}O измерялись на спектрометре “Varian VXR 500 S” с рабочей частотой для ядер кислорода 67.2 МГц. Химические сдвиги измерялись относительно сигнала бидистиллированной воды, а время релаксации измерялось на основе импульсной последовательности Карра–Перселла–Мейбоума–Гилла и соотношения $\Delta\nu^{17}\text{O} = 1/\pi T_2$ [8]. Точность определения времени спин-спиновой релаксации T_2 в режиме использованной импульсной последовательности, не менее $\pm 5\%$. Полуширину линии определяли в приближении лоренцевой формы. Точность измерения химических сдвигов ядер ^{17}O составляла 0.1 м.д., а T_2 – 0.1 Гц.

Значения химических сдвигов ядер кислорода в этих системах, измеренных нами с точностью не ниже 0.1 м.д., свидетельствуют о дезэкранировании ядер кислорода как в системах с натрием, так и с калием, в диапазоне концентрации от 10^{-5} до 4 моль/л. Чувствительность химического сдвига ядер кислорода в системах с калием значительно выше (≈ 2 раза), чем у натрия. Мы полагаем, что отмеченные закономерности изменения химических сдвигов ядер ^{17}O отражают проявления гидратационных эффектов и, характеризуя общую



Концентрационная зависимость $\Delta\nu^{17}\text{O}$ с учетом вязкости и pH растворов: KCl (1), NaCl (2), H₂O (3).

картину системы в целом, позволяют отнести калий и натрий к одному ряду структурообразующих элементов. Дезэкранирование ядер кислорода в обеих системах происходит за счет изменения симметрии валентных орбиталей атома кислорода ($\sum_{A \neq B} Q_{AB}$), определяющих изменение парамагнитного вклада (σ_p) константы экранирования [9] $\sigma_p \neq (\Delta E)^{-1} \langle r^{-3} \rangle_{\text{пр}} \sum_{A \neq B} Q_{AB}$.

Наиболее низкая симметрия орбиталей *p*-электронов при постоянном значении ΔE и *r* проявляется у кислорода в кластерных системах K⁺ (нарушена сетка водородных связей) и значительно выше симметрия орбиталей в системах Na⁺. Это обуславливает смещение в слабое поле значений химических сдвигов ядер ¹⁷O в растворах H₂O–KCl.

Значения времени спин-решеточной (*T*₁) и спин-спиновой (*T*₂) релаксации для ядер кислорода, релаксирующих по квадрупольному механизму, в изученных растворах практически идентичны. Также установлено, что значения времени спин-спиновой релаксации ядер кислорода, определяемое из соотношения $\Delta\nu^{17}\text{O} = 1/\pi T_2$, практически совпадает со значением, определяемым стандартной процедурой многоимпульсных экспериментов.

Изучены изменения $\Delta\nu^{17}\text{O}$ в кластерах H₂O–KCl и H₂O–NaCl, при изменении концентрации электролита в диапазоне от 10⁻⁵ до 4 моль/л. Основываясь на представлениях о проявлении структурирования и деструктурирования водной матрицы неэлектролитами [6], можно считать, что для кластеров Na⁺ и K⁺ в диапазоне концентраций от 10⁻¹–10⁻⁵ моль/л характерно проявление структурирования воды обоими катионами. В диапазоне концентраций от 10⁻¹ до 4 моль/л для кластеров K⁺ наблюдается максимум при концентрации

3 моль/л. Для кластеров Na⁺ максимум в этом диапазоне концентраций отсутствует. Учитывая известную зависимость времени спин-спиновой релаксации ¹⁷O воды от вязкости (ρ) [10] и изменения pH раствора, проведен учет их сольватного вклада в значение величины $\Delta\nu^{17}\text{O}$. На основе установленной зависимости влияния температуры в диапазоне от 10 до 90°C, изменения вязкости и соответственно значений $\Delta\nu^{17}\text{O}$ получено соотношение:

$$\Delta\nu^{17}\text{O} = 57.21\rho + 10.15.$$

Для кластерных систем с калием влияние вязкости на значение $\Delta\nu^{17}\text{O}$ оказалось незначительным (≈ 2 Гц), тогда как для систем с натрием эти изменения превосходят 25 Гц. Рассмотрено влияние pH раствора на кластерные системы, путем анализа зависимости $\Delta\nu^{17}\text{O}$ в буферных растворах в диапазоне pH от 3.5 до 10.5. Использовали ацетатный буфер с диапазоном pH от 3.65 до 5.75, фосфатный – pH от 5.93 до 7.9 и боратный буфер – pH от 8.1 до 10.5. Общая концентрация ионов в буферных растворах не превышала для ацетатных 0.16 моль/л, фосфатных 0.09 моль/л, боратных 0.1 моль/л. Полученная зависимость $\Delta\nu^{17}\text{O}$ воды от pH для изученных буферных растворов проходит через максимум со смещением в щелочную область [11]. Максимальное структурирование воды, т.е. взаимной упорядоченности в расположении молекул в буферных растворах, достигается при значении pH раствора ≈ 7.1 . Установленная зависимость позволяет учесть вклад влияния pH в значение величины $\Delta\nu^{17}\text{O}$ в кластерных системах Na⁺ и K⁺.

Проведено сравнение значений $\Delta\nu^{17}\text{O}$ для обоих электролитов во всем диапазоне изучаемых концентраций. Они всегда выше чем значения $\Delta\nu^{17}\text{O}$ чистой воды. Наиболее яркие отличия наблюдаются для диапазона концентраций от 1 до 4 моль/л, в котором для кластеров K⁺ сохраняется максимум при концентрации 3 моль/л, тогда как для кластеров Na⁺ наблюдается экспоненциальное возрастание значений $\Delta\nu^{17}\text{O}$ с увеличением концентрации электролита (рисунок).

Полученные результаты свидетельствуют об образовании кластеров с H-связями. Максимальное значение числа водородных связей для K⁺ достигается при концентрации 3 моль/л. Локальный максимум при концентрации 0.1 моль/л и основной при 3 моль/л, вероятнее всего, отражают релаксацию ядер кислорода в одно и двух гидратной сфере с возможным многочастотным обменом между ними [5]. Увеличение концентрации (>3 моль/л) приводит к некоторому разрушению сетки водородной связи. Для кластеров Na⁺ первая координационная сфера содержит строго ориентированные молекулы воды, нарушающие дальний порядок связей, что не позволяет обнаружить ядра кислорода в двух гидратной сфере. По-видимому, опре-

деляющей причиной изменения $\Delta\nu^{17}\text{O}$ является локальная упорядоченность молекул, которая свойственна всем жидкостям и которая уменьшается с увеличением температуры. Это приводит к тому, что проявление структурирования воды в спектрах ЯМР ^{17}O определяется локальной упорядоченностью в расположении соседних молекул воды под действием электролита.

Эта модель не исчерпывает структурные особенности водных растворов электролитов, и требует дальнейшего уточнения для высоких концентраций и температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32965а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Franks F., Desnoers J.E.* // *Water Science Reviews.* 1985. V. 1. P. 171.
2. *Luz Z., Yagil G.* // *J. Phys. Chem.* 1966. V. 70. № 2. P. 554.
3. *Засыпкин С.А., Родникова М.Н., Маленков Г.Г.* // *Журн. структур. химии.* 1992. Т. 34. № 2. С. 368.
4. *Гайгер А., Родникова М.Н., Засыпкин С.А.* // *Журн. физ. химии.* 1995. Т. 69. № 7. С. 1299.
5. *Родникова М.Н., Засыпкин С.А., Маленков Г.Г.* // *Докл. АН.* 1995. Т. 324. № 2. С. 368.
6. *Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф.* *Спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки.* М. Химия, 2000. 407 с.
7. *Долгополова А.В., Кушнарев Д.Ф., Ким Ен Хва и др.* // *Нефтехимия.* 1996. № 4. С. 371.
8. *Фаррар Т., Беккер Э.* *Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР.* М.: Мир, 1973. 162 с.
9. *Калабин Г.А., Кушнарев Д.Ф.* // *Докл. АН.* 1980. Т. 254. № 6. С. 1425.
10. *Козлов Г.А.* // *Коллоидный журнал.* 1985. Т. XLVII. № 6. С. 1184.
11. *Самойлов О.Я.* // *Журн. структур. химии.* 1963. Т. 4. № 4. С. 499.

**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 539.199+573.323

ЭНТРОПИЯ АГРЕГАЦИИ ХОЛЕСТЕРИНА В ВОДЕ

© 2002 г. **К. Б. Тыныштыкбаев, Н. К. Кеншинбаев, А. Л. Даутов**

Казахский национальный технический университет им. Каныши Сатпаева, г. Алматы

E-mail: kt011@hotmail.kz

Поступила в редакцию 25.09.2001 г.

С использованием модели агрегации молекул холестерина в водном растворе (переход из полярного растворителя в неполярный) проведена теоретическая оценка значения энтропии агрегации. Впервые разделены конформационные и дегидратационные вклады в изменение энтропии агрегации молекул холестерина в водном растворе.

Энтропийные факторы, за счет которых стабилизируются биологические комплексы, могут быть обусловлены как конформационными изменениями, так и процессами гидратации или их дегидратации [1]. Одна из основных задач исследования заключается в разделении этих вкладов в энтропийные изменения. Известно [1, 2], что при растворении крупных неполярных молекул в полярных растворителях изменение энтальпии можно представить как сумму двух вкладов

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{пол}} + \Delta H_{\text{вз}}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{пол}}$ – энтальпия образования полости в растворителе, $\Delta H_{\text{вз}}$ – энтальпия взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя. Энтальпия образования полости в растворителе всегда положительна, ($\Delta H_{\text{пол}} > 0$) так как описывает взаимную непроницаемость молекул [1]. Энтальпия взаимодействия $\Delta H_{\text{вз}}$ определяется дисперсионным взаимодействием молекул растворенного вещества и растворителя [2]. Дисперсионное взаимодействие всегда отвечает притяжению и энтальпия взаимодействия растворитель – растворенное вещество отрицательна ($\Delta H_{\text{вз}} < 0$). Для большинства систем неэлектролит – полярный растворитель $\Delta H_{\text{пол}}$ и $\Delta H_{\text{вз}}$ близки по абсолютной величине [1], имеют разные знаки и в сумме (1) дают малое значение энтальпии растворения, которым можно пренебречь, $\Delta H_{\text{раств}} \cong 0$.

При агрегации изменение энтальпии $\Delta H_{\text{агр}}$ можно найти, представив агрегацию [3] как переход молекул неэлектролита из полярной фазы I (неэлектролит–растворитель) в неполярную фазу II (неэлектролит–неэлектролит)

$$\Delta H_{\text{агр}} = \delta H_{\text{пол}} + \delta H_{\text{вз}}, \quad (2)$$

где $\delta H_{\text{пол}}$ – изменение в энтальпии образования полости, $\delta H_{\text{вз}}$ – изменение в энтальпии взаимодействия. Изменение энтальпии образования полости можно представить как

$$\delta H_{\text{пол}} = \Delta H_{\text{пол}}^{\text{II}} - \Delta H_{\text{пол}}^{\text{I}},$$

где $\Delta H_{\text{пол}}^{\text{II}}$ – энтальпия образования полости в фазе II, $\Delta H_{\text{пол}}^{\text{I}}$ – энтальпия образования полости в фазе I. Энергетический проигрыш образования полости в фазе II среди подобных молекул несколько ниже, чем в фазе I, хотя энергетика образования полости в обеих фазах одинакова, $\Delta H_{\text{пол}}^{\text{I}} \geq \Delta H_{\text{пол}}^{\text{II}}$. Поэтому изменение энтальпии образования полости по абсолютной величине мало и отрицательно

$$\delta H_{\text{пол}} \leq 0. \quad (3)$$

Изменение энтальпии взаимодействия $\delta H_{\text{вз}}$ также представим как

$$\delta H_{\text{вз}} = \Delta H_{\text{вз}}^{\text{II}} - \Delta H_{\text{вз}}^{\text{I}},$$

где $\Delta H_{\text{вз}}^{\text{II}}$ – энтальпия взаимодействия неэлектролит–неэлектролит, $\Delta H_{\text{вз}}^{\text{I}}$ – энтальпия взаимодействия неэлектролит–растворитель. Энергии дисперсионных взаимодействий в конденсированных средах имеют близкие значения. Однако нужно учесть, что взаимодействие с полярными молекулами все же интенсивнее, чем с неполярными и $\Delta H_{\text{вз}}^{\text{II}} \leq \Delta H_{\text{вз}}^{\text{I}}$. Поэтому изменение энтальпии взаимодействия по абсолютной величине мало и положительно

$$\delta H_{\text{вз}} \geq 0. \quad (4)$$

Итак, $\delta H_{\text{пол}}$ и $\delta H_{\text{вз}}$ малы по величине и противоположны по знаку и в сумме (2) дают малое значение энтальпии агрегации. Поэтому энтальпийными эффектами при описании агрегации неэлектролитов в полярных растворителях можно пренебречь. С учетом, что $\Delta H_{\text{агр}} \cong 0$, энергия Гиббса агрегации неэлектролитов в полярных растворителях определяется соотношением

$$\Delta G = -T\Delta S. \quad (5)$$

Изменение энергии Гиббса ΔG при агрегации молекул холестерина можно найти, если известен

способ их упаковки и площадь агрегации σ , по уравнению [4]

$$\Delta G = -C_a [\sigma_1 n_1 (\text{CH}_3) + \sigma_2 n_2 (\text{CH}_2) + \sigma_3 n_3 (\text{CH}) + \sigma_4 n_4 (\text{C})], \quad (6)$$

где $n_1 = 5$, $n_2 = 11$, $n_3 = 8$, $n_4 = 3$ – число соответствующих углеводородных групп в молекуле холестерина $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{OH}$; $\sigma_1 = 38.3$, $\sigma_2 = 31.9$, $\sigma_3 = 18.6$, $\sigma_4 = 1.9 \text{ \AA}^2$ – площади поверхности полости вокруг соответствующей группы в воде; $C_a = 106 \text{ Дж}/(\text{моль} \text{ \AA}^2)$ – коэффициент адсорбции молекул воды к углеводородам.

Допуская, что при агрегации величина σ не может превосходить 50% от общей площади поверхности полости σ_n вокруг молекулы холестерина в воде, из (6) находим $\Delta G \leq 37 \text{ кДж}/\text{моль}$. Отсюда абсолютное значение энтропии агрегации молекул холестерина в воде при 300 К равно

$$\Delta S_{\text{агр}} \leq 120 \text{ Дж}/(\text{К моль}).$$

Энтропия агрегации $\Delta S_{\text{агр}}$ – энтропия дегидратации молекул холестерина $\Delta S_{\text{дегидр}}$, соответствующая мольной энтропии испарения воды при нормальных условиях [5]. Экспериментально энтропия агрегации может быть определена из числа испарившихся молекул воды путем подсчета статистической суммы раствора вода–холестерин, который можно представить как систему контактов [6]:

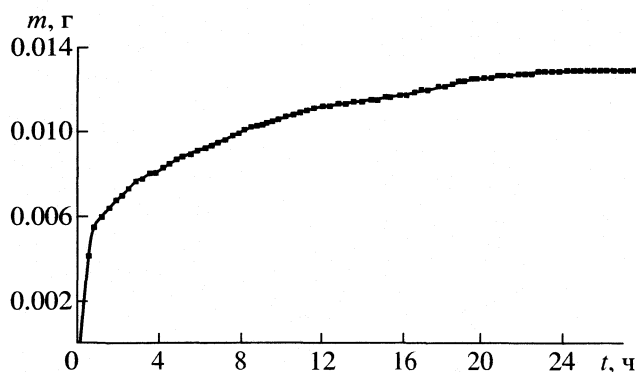
$$\Delta S = R \ln[(C_a M_b / M_x RT) c N], \quad (7)$$

где M_b и M_x – молекулярные массы воды и холестерина, c – растворимость холестерина в воде, N – число испарившихся молекул воды, ΔS – есть полное изменение энтропии, так как в (7) учитывается как растворимость c , так и число испарившихся молекул воды N .

Для экспериментального определения N исследована зависимость массы испарившейся воды m от времени (рисунок) в процессе агрегации молекул холестерина при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ с помощью электронных весов Sartorius 2004 MP6 (точность 10^{-8} кг). Агрегация молекул холестерина в виде глобул и жидкокристаллических текстур [3] наблюдается при $m = 13 \times 10^{-6} \text{ кг}$ и $t = 20 \text{ ч}$, когда кривая испарения воды выходит на насыщение.

Находя из эксперимента N и зная $c = 1.8 \times 10^{-6}$ [7], из (7) вычислим полное изменение энтропии:

$$\Delta S = 300 \text{ Дж}/(\text{К моль}).$$



Зависимость массы испарившейся воды (m) от времени суток (t) при 300 К.

Полное изменение энтропии ($\text{Дж}/(\text{К моль})$) связано с конформационными изменениями раствора $\Delta S_{\text{конф}}$ и с дегидратацией молекул холестерина $\Delta S_{\text{дегидр}}$, т.е.

$$\Delta S = \Delta S_{\text{конф}} + \Delta S_{\text{дегидр}},$$

$\Delta S_{\text{дегидр}} \leq 120$, поэтому $\Delta S_{\text{конф}}$ лежит в пределах:

$$180 < \Delta S_{\text{конф}} < 300.$$

Так как $\Delta S_{\text{конф}} > \Delta S_{\text{дегидр}}$, то энтропиеуправляемый процесс агрегации молекул холестерина в воде обусловлен преимущественно конформационными преобразованиями структуры водного раствора холестерина.

Таким образом, впервые удалось разделить конформационные и дегидратационные вклады в изменение энтропии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы. М.: Мир, 1989. 375 с.
2. Соломонов Б.Н., Новиков В.Б., Соломонов А.Б. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 7. С. 1229.
3. Тыныштыкбаев К.Б., Кенишинбаев Н.К. // Изв. НАН РК. Сер. физ.-мат. 2000. № 2. С. 61.
4. Шипунов Ю.А. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 4. С. 328.
5. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
6. Тыныштыкбаев К.Б., Кенишинбаев Н.К., Кожанов Е.В. // Изв. НАН РК. Сер. физ.-мат. 2001. № 2. С. 71.
7. Лопухин Ю.М., Арчаков А.И., Владимиров Ю.А. и др. Холестериноз. М.: Медицина, 1983. 352 с.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЛОГЕНА НА МЕЗОМОРФИЗМ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2002 г. М. Е. Агельменев, К. Т. Бажиков, З. М. Мулдахметов, М. Ю. Сизых

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганда

E-mail: maxut@nutsat.kz

Поступила в редакцию 04.12.2001 г.

Исследована зависимость температур фазовых переходов и диэлектрической проницаемости от наличия атомов различных галогенов в нематических жидких кристаллах на основе ацетиленовых соединений. Установлены закономерности изменений физических свойств при увеличении порядкового номера атома галогена.

Дальнейшее понимание путей улучшения жидкокристаллических (ЖК) свойств ацетиленовых соединений, синтезируемых и исследуемых нами [1, 2], невозможно без изучения взаимосвязи между структурой и мезогенностью, температурами фазовых переходов. Влияние одних и тех же функциональных групп в различных классах ЖК на мезогенность оказывается разным [3-5]. Это предопределяет необходимость собственного подхода при изучении класса ЖК соединений [1-2].

Целью настоящей работы явились исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ нематических ЖК, различающихся наличием атомов галогена (структурная формула представлена на рисунке).

Методики приготовления образцов и исследований описаны в [2].

Ориентация молекул достигалась механическим натиранием медной подложки и посредством ее ионного травления. В первом случае направление электрического поля было перпендикулярно длинной оси молекул, а во втором – параллельно.

Температуры фазовых переходов исследовали с помощью поляризационного микроскопа с нагревательным столиком [2]. Измерения диэлектрической проницаемости осуществлялись на универсальном измерителе Е7-11 (с точностью ± 0.01). Для температурных исследований использовали регулятор температуры ВРТ-3, удерживающий промежуточную температуру с точностью ± 0.5 К. Плотность веществ измеряли с помощью пикнометра.

Квантово-химические расчеты значений дипольных моментов (μ), средней деформационной поляризуемости (γ^E), теплоты образования (H), энергии ионизации (I) осуществляли методом MNDO из программного пакета MORAC 6.0. Начальные данные задавали таким образом, чтобы ось X

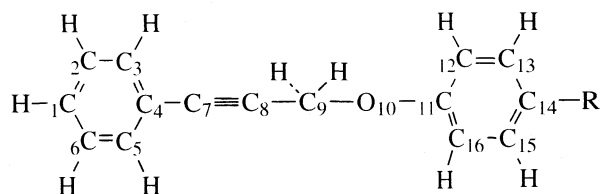
совпадала с C_1C_4 , Y располагалась вертикально и лежала в плоскости, Z – была перпендикулярно плоскости чертежа. Экспериментальные данные анализировали с помощью уравнения Кирквуда [7, 8].

Результаты исследований представлены в табл. 1 и 2.

Исследуемые соединения являются нематическими ЖК, бензольные кольца молекул лежат в одной плоскости, относительно которой симметрично расположены два атома водорода группы CH_2 .

Как видно из табл. 1, с увеличением порядкового номера галогена в Периодической таблице температуры фазовых переходов соединений (температуры плавления $t_{пл}$ и просветления $t_{пр}$) растут. В соответствии с [9], их величины определяются возможностью изменения объема занимаемой молекулой. С увеличением свободного объема уменьшаются температуры фазовых переходов.

Оценка величин энергий межмолекулярных взаимодействий с использованием формулы Лондона [9] для полученных соединений по данным табл. 1 и 2 показывает, что в случае ЖК-4 ($R=F$) ее значение наименьшее по сравнению с аналогичными величинами у других соединений. Это различие связано, по-видимому, с меньшим зна-



Структурная формула исследуемых молекул. R = I (ЖК1), Br (ЖК2), Cl (ЖК3), F (ЖК4).

Таблица 1. Электрофизические характеристики ЖК-молекул на основе ацетиленовых соединений

ЖК	-Δε	β	β _⊥	γ × 10 ⁻³⁹	γ _⊥ × 10 ⁻³⁹	-g	-g _⊥	t _{пл}	t _{пр}
		град		Кл м ² /В				°С	
1	0.52	78	85	2.7	2.65	0.7	0.5	107	137
2	0.58	83	85	2.2	2.3	0.5	0.4	84	122
3	0.81	81	85	2.1	2.7	0.4	0.4	65	117
4	0.19	82	84	0.4	0.3	0.05	0.02	33	53

Таблица 2. Некоторые результаты квантовохимических расчетов

ЖК	H _{обр} , ккал	I _{ион} , эВ	C ₁₄ -R, Å	μ × 10 ⁻²⁹ , Кл м	-α _x	α _y	α _z	γ × 10 ⁻³⁹	γ _⊥ × 10 ⁻³⁹	-g	-g _⊥
					град			Кл м ² /В			
1	62.1	9.2	1.975	0.77	44	45	90	6.2	2.7	1.5	0.1
2	53.4	9.2	1.832	0.73	45	45	90	5.8	2.5	1.4	0.02
3	43.0	9.2	1.750	0.87	40	50	90	5.6	2.4	1.0	0.01
4	4.1	9.2	1.327	0.90	39	51	90	5.1	2.2	0.8	0.2

чением величины поляризуемости соединения ЖК-4 (табл. 1).

Величины теплот образования $H_{обр}$ и длин связи между атомами углерода бензольного кольца и галогена. (C₁₄-R) растут с увеличением порядкового номера атома галогена (табл. 2). Подобным образом изменяются значения температур плавления ($t_{пл}$) и просветления ($t_{пр}$). Причина наблюдаемых зависимостей, по-видимому, связана с увеличением межмолекулярного взаимодействия за счет увеличения длины молекул [9].

Величины поправочного множителя g в формуле Кирквуда, вычисленные на основании как теоретических данных, так и с частичным их использованием (μ) имеют в основном отрицательные значения (табл. 1, 2). Это означает, что диполи ближайших молекул располагаются антипараллельно по отношению друг к другу [8]. Большие отклонения коэффициента g от единицы обычно указывают на молекулярную ассоциацию. Отклонение g от единицы является показателем способности молекулярных диполей, ориентироваться параллельно или антипараллельно своим соседям [8].

Коэффициент g определяется следующим образом [10]:

$$g = 1 + Z^* \cos \beta,$$

где Z – число ближайших соседей данной молекулы, т.е. среднее координационное число молекулы полярной жидкости; $\cos \beta$ – среднее значение косинуса угла между направлениями диполей двух соседних молекул. Значения углов β при двух

ориентациях исследуемых молекул представлены в табл. 1. С учетом антипараллельного расположения диполей, а также значений угла между дипольным моментом и длинной осью молекулы (X), можно оценить величину угла между длинными осями ближайших молекул (он составляет около 6–7 град).

Как видно из полученных квантовохимических расчетов значений направляющих углов α_x , α_y , α_z дипольных моментов (табл. 2), векторы величин μ направлены под углом ~45 град. к длинной оси молекулы. Данный факт, по-видимому, может быть причиной отрицательного и небольшого значения величины анизотропности диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$. Увеличение $\Delta\epsilon$ ЖК сопровождается уменьшением порядкового номера атома галогена, за исключением ЖК-4 (F), что свидетельствует об улучшении упорядоченности ЖК молекул при уменьшении их размеров (табл. 1).

Поведение соединения ЖК-4 с атомом F может быть связано со значительно меньшими значениями энергии межмолекулярного взаимодействия и поляризуемости, что приводит к уменьшению вязкости в соединениях, содержащих атом F [11]. С увеличением номера атома галогена в Периодической таблице наблюдается возрастание анизотропности поляризуемости $\Delta\gamma$ (табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мулдаметов З.М., Агельменов М.Е., Советов Е.С., Касенов Ж.М. // Изв. АН РК. Сер. хим. 1999. № 3. С. 23.

2. *Мулдахметов З.М., Агельменев М.Е., Советов Е.С.* // Ж. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 2085.
3. *Сонин А.С.* // Журн. структурн. химии. 1991. Т. 32. № 1. С. 187.
4. *Ковшев Е.И., Блинов Л.М., Титов В.В.* // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 5. С. 752.
5. *Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В.* Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. С. 289.
6. *П-де-Жен.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. С. 400.
7. *Блинов Л.М.* Электро- и магнитооптика жидких кристаллов М.: Наука, 1978. С. 384.
8. Молекулярные взаимодействия. / Под ред. Т. Райтачака, У. Орвилл-Томаса. Т2. М.: Мир, 1984. С. 306-343.
9. *Сонин А.С.* Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1983. С. 320.
10. *Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А.* Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968. С. 248.
11. *Беляев В.В.* // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 10. С. 1601.

УДК 541.572.5:547.979.733

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСОРБЦИИ
МАЛЫХ МОЛЕКУЛ С ПОВЕРХНОСТИ МАГНЕТИТА

© 2002 г. А. В. Блинов, Н. Ш. Лебедева, Н. А. Павлычева, В. В. Королев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

nsl@ihnr.polytech.ivanovo.su

Поступила в редакцию 17.12.2001 г.

Термогравиметрическим методом проведено сравнительное исследование процессов десорбции малых молекул растворителей (вода, четыреххлористый углерод) из соответствующих суспензий α - и β -форм Fe_3O_4 . Определены энтальпии испарения и температурные интервалы, соответствующие отдельным этапам процесса десорбции изученных растворителей из суспензий α - и β -форм Fe_3O_4 . На основании полученных данных рассчитаны объемы пор магнетита в воде и четыреххлористом углероде.

Высокодисперсный магнетит широко используется на практике для получения магнитных пленок, магнитных жидкостей и магнитных сорбентов. Разработка новых технологических процессов требует наличия четких представлений о влиянии природы сольватирующего растворителя на энергетические характеристики взаимодействия растворитель – адсорбент. Об актуальности подобных исследований свидетельствуют, в частности, появившиеся в последнее время обзоры [1]. Однако, несмотря на очевидную значимость, в научной литературе практически отсутствуют сведения об энергетических характеристиках взаимодействия магнетита с молекулами растворителей, температурных интервалах, соответствующих процессам десорбции. Именно этим вопросам посвящено настоящее исследование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высокодисперсный магнетит (α - Fe_3O_4) получали методом химической конденсации по реакции Элмора [2]: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{NH}_4\text{OH} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{NH}_4\text{Cl} + 20\text{H}_2\text{O}$. Реакцию синтеза магнетита проводили в термостатируемом сосуде при интенсивном перемешивании в течении 10 мин. Температура синтеза составляла 25°C. Растворы хлоридов и аммиака также подвергали предварительному термостатированию. Полученную суспензию многократно промывали дистиллированной водой до pH7. Степень отмывки от противоионов контролировали по величинам электропроводности промывных вод, которые на конечном этапе составляли от 1.06×10^{-6} до 1.22×10^{-6} (Ом см)⁻¹.

Для получения суспензии магнетита в CCl_4 осадок из водного раствора предварительно промывали этиловым спиртом, а затем переносили в

CCl_4 . Для получения β -формы Fe_3O_4 α -форму Fe_3O_4 нагревали выше 650°C. Используемые в работе растворители очищали в соответствии с рекомендациям [3].

Термогравиметрические исследования выполняли на дериватографе 1000D (МОМ, Венгрия). Суспензию магнетита в соответствующем растворителе помещали в платиновый тигель. Навеска образца составляла 150–220 мг. В целях достижения необходимой точности результатов были выбраны следующие условия записи первичных данных: запись температуры в интервале от 0 до 500°C на 250 мм шкалы регистрирующего прибора, чувствительность гальванометра для записи сигнала DTG составляла 1 мВ, DNA – 250 мкВ; чувствительность термовесов – 200 мг на 250 мм шкалы; скорость нагрева образца – 0.6 К/мин. Точность измерения температуры образца проверялась по характеристическим температурам реперных веществ [4]. В данной работе в качестве теоретической базы термогравиметрического исследования использована функциональная зависимость скорости испарения от давления насыщенного пара растворителя, чувствительного к различиям в состоянии испаряемых молекул [5, 6]. Методика расчета $\Delta_{\text{исп}}H$ и оценки погрешности изложена в [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты термогравиметрического анализа представлены в таблице. В качестве примера на рис. 1 представлена типичная дериватограмма, полученная для процессов испарения воды из суспензий α - Fe_3O_4 . Независимо от начальной концентрации магнетита в суспензии процесс дегидратации происходит в три отдельные стадии. Величина $\Delta_{\text{исп}}H$ на первом этапе (35–62°C) не отличается от

Десорбция молекул растворителей из суспензии α - и β -форм Fe_3O_4

Система	n	$-\Delta_{\text{исп}}H$, кДж/моль	$t_{\text{дес}}$ °С
$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$		43.41 ± 0.36	35–62
	13.3	47.21 ± 0.24	65–76
	3.10	11.16 ± 0.03	80–95
$\beta\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$		43.03 ± 0.07	40–95
$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-CCl}_4$		32.98 ± 0.17	14–18
	4.11	37.60 ± 0.12	18–24
	2.69	12.04 ± 0.01	27–62
$\beta\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-CCl}_4$		32.23 ± 0.32	19–32

Обозначения: n – мольное соотношение адсорбат/магнетит.

величины $\Delta_{\text{исп}}H$ чистого растворителя, что свидетельствует об удалении молекул воды непосредственно невзаимодействующих с поверхностью, т.е. удаляются не адсорбированные молекулы растворителя. Второй пик на кривой DTG при более высокой температуре (65–76°C) характеризуется $\Delta_{\text{исп}}H$, примерно на 7 кДж/моль превышающей энтальпию испарения чистого растворителя,

что позволяет предположить, что на данном этапе удаляются либо молекулы воды, находящиеся в порах адсорбента, либо адсорбированные на его поверхности.

Для уточнения данного предположения получены дериватограммы, отражающие процесс дегидратации β -формы Fe_3O_4 , т.е. в данном случае процесс удаления молекул воды происходит только с поверхности. Типичная дериватограмма процесса дегидратации суспензии на основе β -формы Fe_3O_4 приведена на рис. 2. Удаление молекул воды происходит в один этап, соответствующее ему значение $\Delta_{\text{исп}}H$ практически не отличается от аналогичной величины чистого растворителя. Довольно неожиданным оказалось наличие третьего этапа (80–95°C) при удалении воды из суспензии на основе магнетита (рис. 1). Столь малое значение $\Delta_{\text{исп}}H$, полученное на третьем этапе, позволяет заключить, что удаляются стерически блокированные молекулы воды.

Основываясь на полученных данных, можно предположить, что в системе, содержащей высокодисперсный магнетит, наличие третьего пика, возможно, объясняется тем, что при удалении некоторого количества адсорбированных молекул

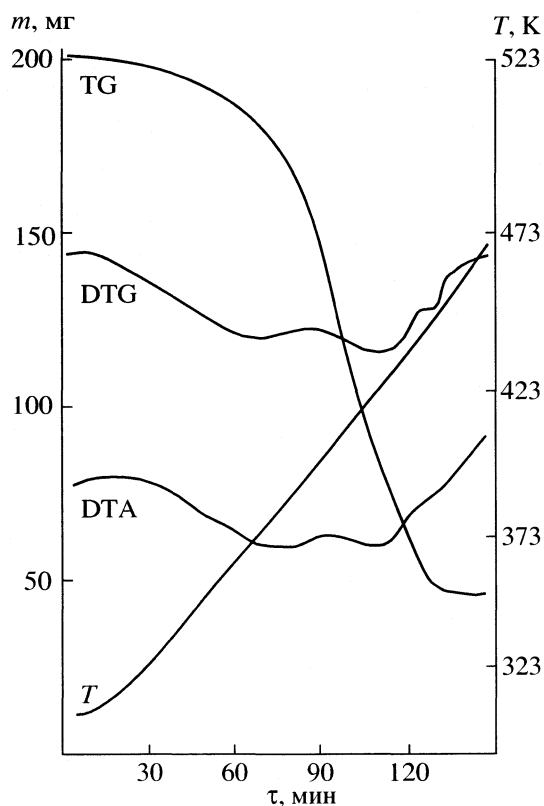


Рис. 1. Дериватограмма суспензии $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$: TG – термогравиметрия, DTG – дифференциальная термогравиметрия, DTA – дифференциальный термический анализ, T – температура.

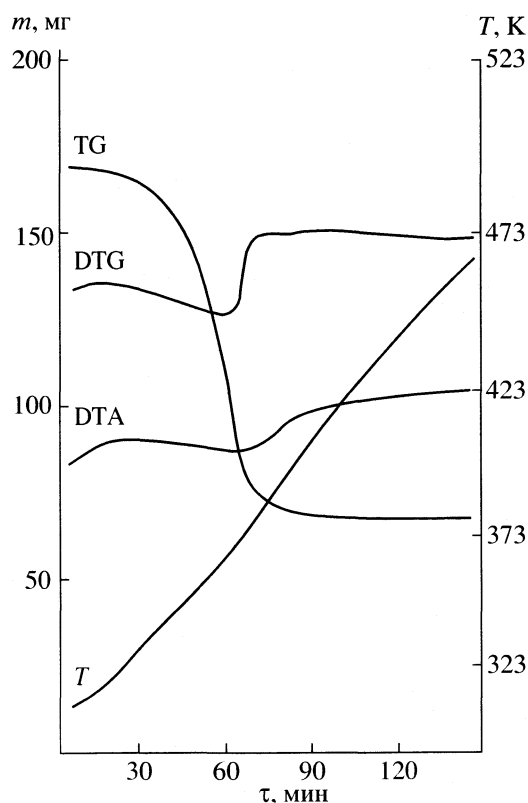


Рис. 2. Дериватограмма суспензии $\beta\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$. Обозначения см. рис. 1.

воды (второй пик) частицы магнетита схлопываются, стерически блокируя тем самым испарение оставшихся молекул воды. Это предположение нуждается в дополнительном обосновании с применением других методов исследования.

Весьма интересные результаты получены при термогравиметрическом исследовании суспензий α - и β -формы Fe_3O_4 в четыреххлористом углероде. Очевидно, что микроструктура магнетита в четыреххлористом углероде будет иной по сравнению с водой. Четыреххлористый углерод по сравнению с водой характеризуется меньшим средством к поверхности Fe_3O_4 . Процесс удаления молекул четыреххлористого углерода так же, как и воды протекает в три этапа (таблица). Наличие трех отдельных этапов испарения различных по природе растворителей из суспензий магнетита косвенно подтверждает предположение о слипании частиц магнетита при удалении первых адсорбированных молекул растворителя.

По кривым TG были рассчитаны смольные соотношения адсорбат : магнетит, что позволило рассчитать объем пор адсорбента (пик 2 на кривой DTG). В расчетах использовали ван-дер-ваальсовы объемы молекул растворителей [8]. Объем пор адсорбента, рассчитанный на основании дериватограмм суспензии $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ составил $1.7 \times 10^{-9} \text{ м}^3$, суспензии $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-CCl}_4$ – $2.5 \times 10^{-9} \text{ м}^3$. Эти значения достаточно хорошо согласуются с результатами, полученными ранее [9] при расчете объема пор адсорбента на основании теории объемного заполнения микропор.

Таким образом, проведенное исследование показало высокую информативность термогравиметрического метода для исследования процессов десорбции, позволившего оценить энтальпийные характеристики взаимодействия адсорбата с магнетитом и рассчитать объем пор адсорбента.

Исследования проводились при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант молодых ученых № 173 и ЦКП № 00-03-40131-И).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blums E., Osols R., Rosensweig R.E.* // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 1990. V. 85. P. 303.
2. *Kubaschewski O., Hultgren R.* // Experimental thermochemistry / Ed. by H.A. Skinner. L.: Intersi Publ, 1962. V. 2. P. 351.
3. *Вайсберг А.* Органические растворители. М.: Мир, 1976. 447 с.
4. *Zhong Z., Callagher P.R.* // Thermochem. Acta. 1991. V. 186. P. 199.
5. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. 208 с.
6. *Гусев В.Е., Полторацкий Г.М.* // Проблемы сольватации и комплексообразования. Иваново, 1978. С. 81.
7. *Антина Е.В., Баранников В.П., Вьюгин А.И. и др.* // Журн. неорганической химии. 1990. Т. 35. № 2. С. 400.
8. *Bondi A.* // J. Phys. chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
9. *Королев В.В., Яшкова В.И., Рамазанова А.Г.* // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. № 1. С. 108.

ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ ЦЕОЛИТЫ – КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

© 2002 г. Е. В. Макшина, А. Л. Кустов, Б. В. Романовский

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

Поступила в редакцию 26.12.2001 г.

На примере цеолитов типа Y, модифицированных железом, показано, что при введении модификатора методом пропитки из водного раствора соли переходный металл присутствует в катализаторе не только в виде оксида, но и в ионообменной форме. Установлено, что хотя возникающие при этом кислотные центры могут заметно снижать селективность цеолитного катализатора в окислении метанола, в небольших количествах они необходимы для осуществления окислительно-восстановительного процесса.

Алюмосиликатные цеолиты уже несколько десятилетий являются основными катализаторами в процессах нефтехимии и нефтепереработки, большинство из которых протекает по кислотно-основному механизму [1, 2]. В значительно меньшей степени их используют в окислительно-восстановительных каталитических реакциях, поскольку у цеолитов этого типа очень мало собственных окислительных центров. Для придания им окислительно-восстановительной функции обычно используют модифицирование переходными металлами. Один из наиболее распространенных модификаторов – железо, которое в небольших количествах может быть введено в цеолит на стадии гидротермального синтеза или путем постсинтетического катионного обмена. Однако при ионном обмене, который, как правило, проводится из водных растворов, практически никогда не удастся избежать появления наряду с окислительными кислотными центрами, что может существенно ухудшить селективность каталитического процесса. В связи с этим в настоящей работе с целью получения селективного катализатора окисления метанола в формальдегид железо вводили в цеолит пропиткой его неводным раствором соли Fe.

Основная проблема селективного окисления метанола заключается в том, что целевой продукт – (формальдегид) окисляется еще легче, чем исходный спирт. Задача состоит в том, чтобы остановить его дальнейшее окисление, что можно сделать за счет снижения температуры процесса. Однако понижение температуры приводит к образованию диметилового эфира, т.е. продукта параллельного процесса – дегидратации метанола, катализируемого кислотными центрами. Образование же последних, как показано в настоящей работе, сводится к минимуму при модифицировании цеолита из неводных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовали порошок промышленного цеолита NaY с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.1$. Железо вводили в цеолит NaY методом “пропитки по влагоемкости”. Навеску нитрата железа, необходимую для получения заданного содержания модификатора, растворяли в таком количестве жидкости, которое полностью поглощается пористым материалом. Таким путем было получено два образца цеолита NaY с одинаковым 1%-ным общим содержанием Fe (в расчете на металл) – из метанольного раствора и для сравнения – из водного. Пропитанные нитратом образцы после высушивания на воздухе прокаливали в токе воздуха при 200, 450 и 550°C в течение 6 ч. Полученные из водного и метанольного растворов образцы ниже обозначены I и II соответственно.

Температурно-программированное восстановление образцов проводили по следующей методике: навеску образца (200 мг), предварительно прокаленную на воздухе при 450°C в течение 5 ч, помещали в кварцевый реактор, затем в токе аргона (10 мл/мин) нагревали образец до 200°C и выдерживали его при этой температуре в течение 2 ч. Далее температуру снижали до комнатной, заменяли аргон на смесь 3.5% $\text{H}_2 + \text{Ar}$ (скорость 25–30 мл/мин) и по поглощению водорода в режиме линейного подъема температуры (10 К/мин) регистрировали скорость восстановления образца в интервале 20–1000°C.

Превращение метанола изучали в проточной системе при 150–225°C в режиме дифференциального реактора. Перед опытом катализатор нагревали в токе воздуха при 200°C в течение 2 ч. Затем в реактор подавали смесь метанола с воздухом (концентрация MeOH ~ 3.5 об. %). Продук-

ты реакции и непрореагировавший метанол анализировали хроматографически. Анализ на метанол, диметиловый эфир и формальдегид проводили на хроматографе М-3700, снабженном пламенно-ионизационным детектором и набивной колонкой длиной 3 м с Карбоваксом-20М. Температура колонки 50°C, газ-носитель – азот.

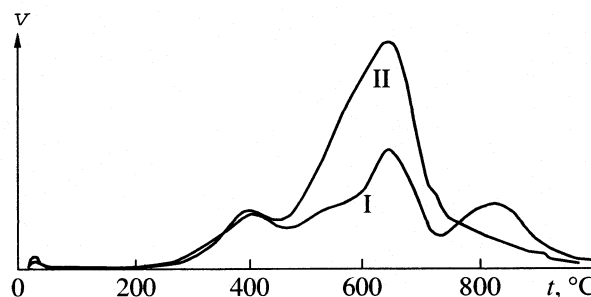
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты экспериментов по температурно-программированному восстановлению (ТПВ) образцов приведены на рисунке. На кривых ТПВ образца I четко обнаруживаются три температурные области восстановления железа с максимумами при 400, 650 и 830°C. На образце II наблюдаются только два первых пика, а высокотемпературный максимум отсутствует; при этом форма, положение и площадь первого низкотемпературного пика для образцов I и II одинаковы.

При отнесении этих пиков следует иметь в виду, что в результате модифицирования цеолита из водного раствора железо может входить в него не только в молекулярной форме, т.е. в виде нейтральной соли, которая дает при последующей окислительной термообработке частицы оксида железа, но и в виде катионов Fe^{3+} или $Fe(OH)^{2+}$, образующихся вследствие частичной диссоциации и гидролиза соли железа в водном растворе. При использовании спиртового раствора модифициатора катионный обмен не происходит, и железо после термообработки образца присутствует в нем только в виде оксида.

Поскольку максимум при 400°C на кривых ТПВ совпадает с температурой восстановления объемной фазы оксида железа [3], то можно полагать, что этот низкотемпературный пик соответствует восстановлению крупных частиц оксида, которые находятся на внешней поверхности цеолитных кристаллов. Более мелкие частицы оксида, которые, по данным [4], требуют более высоких температур для своего восстановления, локализируются в объеме микропористого носителя. Следовательно, пик при 650°C может быть отнесен к восстановлению наночастиц оксида железа, образовавшихся при разложении молекул-предшественников во внутренних полостях, а также каналах цеолита и за счет этого ограниченных в своей протяженности размерами полости. Наконец, высокотемпературный пик при 850°C, не наблюдавшийся на образце II, по-видимому, связан с восстановлением обменных катионов железа.

Такое различие в восстановительных свойствах двух образцов, полученных разными способами, четко проявляется и при каталитическом превращении метанола. В таблице сопоставлена селективность образования формальдегида для катали-



Температурно-программированное восстановление образцов I и II; v – скорость поглощения водорода.

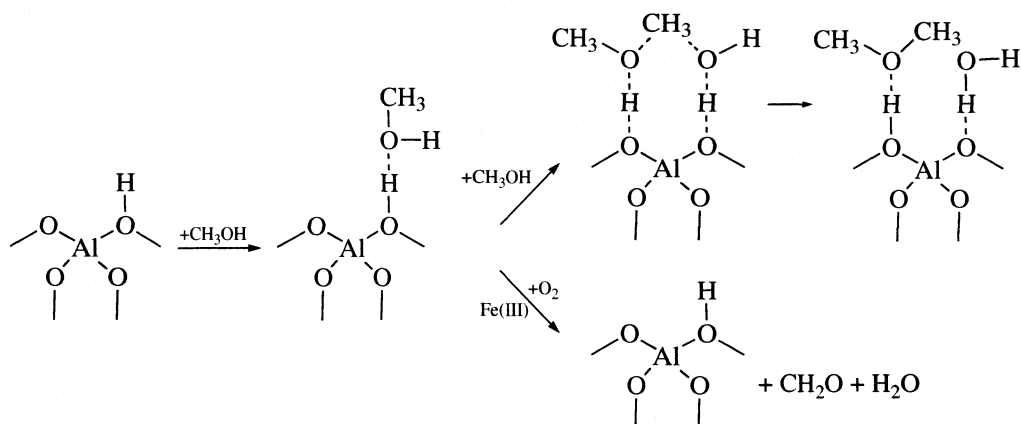
заторов I и II в зависимости от температуры их предварительной термообработки. Образцы, которые были приготовлены при использовании метанольного раствора модификатора, показывают более высокую селективность по формальдегиду. Это связано с тем, что при введении железа из водного раствора происходит частичный гидролиз его соли, приводящий к появлению кислотных гидроксильных групп, катализирующих дегидратацию спирта и которые, однако, не образуются при модифицировании цеолита из метанольного раствора.

Сделанный вывод подтверждается тем фактом, что после высокотемпературной обработки образцов, когда происходит удаление гидроксильных групп, являющихся кислотными центрами, селективность этих двух образцов становится близкой (см. таблицу). В то же время, прокаливание образцов при высоких температурах приводит и к значительному снижению общей скорости превращения метанола (таблица). Отсюда следует, что при удалении гидроксильных групп, вносящих вклад в протекание процесса дегидратации, происходит и снижение окислительной активности катализаторов.

Такое взаимное влияние кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств цеолита как катализатора может быть объяснено следующей схемой превращения метанола по двум направлениям [5, 6]:

Селективность (S , мол. %) образования формальдегида и общая скорость превращения метанола (W , ммоль/(г мин)) при различных условиях термообработки образцов I и II

$t, ^\circ C$	S_I	S_{II}	W_I	W_{II}
200	24	61	1.29	1.37
450	64	84	1.0	1.11
550	80	84	0.21	0.63



Первой стадией, общей для обоих направлений превращения спирта, является адсорбция метанола на кислотном центре. Для дегидратации требуется адсорбция второй молекулы спирта на соседнем основном центре и образование восьмичленного переходного состояния, которое затем дает диметилловый эфир и воду. В случае же окисления метанола адсорбированная молекула спирта при участии оксида железа непосредственно превращается в продукты окисления – формальдегид и воду. Частичное дегидроксилирование поверхности цеолита ведет к подавлению первой стадии, общей для обоих процессов, а, следовательно, и к значительному снижению конверсии метилового спирта.

Таким образом, полученные в работе результаты показывают, что при модифицировании цеолитов переходными металлами с целью получения эффективных катализаторов парциального окисления метанола необходимо свести к минимуму возможность катионного обмена, который неизбежно сопровождается существенным усилением кислотной функции поверхности. В то же

время участие кислотных центров в первичной стадии хемосорбции реагента делает необходимым их присутствие при окислительных превращениях спирта.

Настоящая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-15-97346 и № 01-03-32142).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mortier W.J., Shoonheydt R.A. // *Progr. Solid State Chem.* 1985. V. 16. P. 4.
2. Maxwell I.E. // *Adv. Catal.* 1982. V. 31. P. 2.
3. Okamoto Y., Kikuta H., Ohto Y. et al. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997. V. 105. P. 2056.
3. Чернавский П.А. // Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 2001.
5. Kustov A.L., Moskovskaya I.F., Romanovsky B.V. et al. // *Recent Reports of the 12th ICC. Granada, 2000.*
6. Никитина Е.А., Михейкин И.Д. // Тез. IV Всесоюз. конф. по механизмам каталитических реакций. М., 1986. Ч. 1. С. 225.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ УДЕРЖИВАНИЕ, РАЗДЕЛЕНИЕ И АДсорбция МЕЗО-ТЕТРАГЕКСИЛПОРФИРИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С Zn(II) И Pd(II) В СИСТЕМЕ АЦЕТОНИТРИЛ–ЭТИЛАЦЕТАТ–НУКЛЕОСИЛ C₁₈

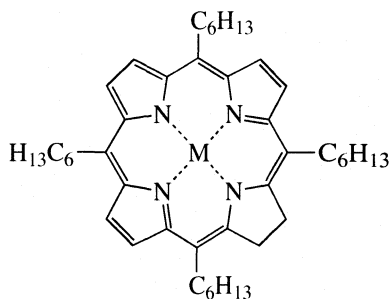
© 2002 г. М. И. Уварова, Г. Д. Брыкина, Т. В. Афанаскина, О. А. Шпигун

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

Поступила в редакцию 27.12.2001 г.

Исследовано хроматографическое поведение мезо-тетрагексилпорфирина и его комплексов с Zn(II) и Pd(II) на микроколонке с обращенной фазой. В системе ацетонитрил–этилацетат (60 : 40) – Нуклеосил C₁₈ рассчитаны изотермы адсорбции. Изотермы адсорбции отнесены к S-классу.

Для разделения и определения порфиринов с гидрофобными заместителями в макрокольце более предпочтительным является обращенно-фазовый вариант высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), чем нормально-фазовый [1, 2]. В настоящей работе исследовано хроматографическое поведение мезо-тетрагексилпорфирина (H₂P) и его комплексов с цинком и палладием



(M = H₂, Zn, Pd)

на микроколонке, заполненной Нуклеосилом C₁₈, рассчитаны изотермы адсорбции и сопоставлены с изотермами для других порфиринов [2–4]. Проверена адекватность описания экспериментальных данных уравнениями Скотта–Кучеры и Снайдера–Сочевинского.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные растворы мезо-тетрагексилпорфирина и его комплексов с цинком и палладием готовили путем растворения точных навесок в этилацетате. Их концентрации составили 1.6×10^{-4} , 1.4×10^{-4} и 8.9×10^{-5} М для H₂P, ZnP и PdP соответственно. Растворы меньших концентраций по-

лучали последовательным разбавлением исходных в 1.5, 2, 4, 5, 6, 8 и 10 раз.

Хроматографическое поведение соединений исследовали на микроколоночном хроматографе Милихром-1 со спектрофотометрическим детектором ($\lambda = 404$ нм). Колонка 64 × 2 мм, сорбент Нуклеосил C₁₈ (5 мкм). Температура колонки 20°C. Расход элюента 100 мкл/мин, объем пробы 5 мкл. В качестве подвижных фаз использовали смеси ацетонитрил–этилацетат в различных соотношениях. Растворители марки “х.ч.” использовали без дополнительной очистки. Мертвый объем колонки (119 мкл) определяли по удержанию нитрометана в ацетонитриле. Величины поверхностной адсорбции (a , моль/г) соединений в

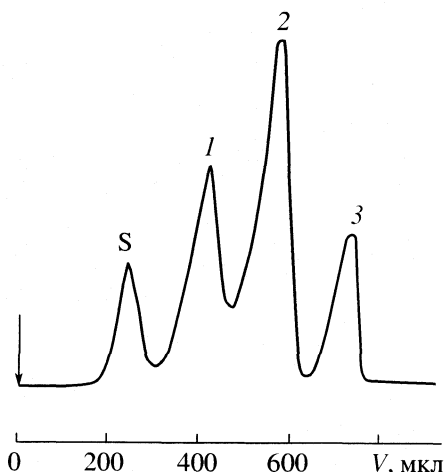


Рис. 1. Хроматограмма смеси порфиринов ZnP (1), H₂P (2), PdP (3), S – пик растворителя (этилацетата), элюент ацетонитрил – этилацетат (60 : 40), F = 100 мкл/мин.

Таблица 1. Коэффициенты емкости порфиринов в системе ацетонитрил–этилацетат при различных содержаниях ацетонитрила

Соединение	100	80	60	50	40	25
ZnП	8.1	4.8	3.3	2.5	1.2	0.6
H ₂ П	9.6	7.1	4.7	3.0	1.5	0.7
PdП	15.0	8.8	6.6	5.7	1.8	0.9

зависимости от их концентрации в растворе рассчитывали по методу Глюкауфа [5]:

$$a = s_{\text{адс}} c_{\text{исх}} V_{\text{пр}} / s_{\text{п}} g,$$

$$c_{\text{равн}} = c_{\text{исх}} V_{\text{пр}} q h / s_{\text{п}} F,$$

где $c_{\text{исх}}$ и $c_{\text{равн}}$ – исходная и равновесная концентрация раствора соответственно, моль/л; $V_{\text{пр}}$ – объем пробы, л; g – масса сорбента (0.1 г); F – объемная скорость элюента, л/мин; q – скорость движения диаграммной ленты, см/мин; $s_{\text{адс}}$ и $s_{\text{п}}$ – площадь адсорбции и пика (см²) соответственно, см²; h – отклонения на диаграммной ленте, пропорциональные c .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Коэффициенты емкости порфиринов в зависимости от состава подвижной фазы приведены в табл. 1. Для построения изотерм адсорбции выбрана система ацетонитрил–этилацетат (60 : 40), в которой все соединения хорошо отделяются друг от друга и их удерживание невелико (рис. 1). Экспериментальные и расчетные данные для построения изотерм адсорбции мезо-тетрагексилпорфирина и его комплексов с металлами представлены в табл. 2. Для всех исследованных порфиринов передние границы хроматографических пиков совпадают, удерживание несколько растет с увеличением концентрации. Это характерно для изотерм S-класса, хотя в области низких концентраций изотермы адсорбции близки к линейным (рис. 2). Спрямление полученных изотерм адсорбции в координатах уравнения Ленгмюра подтверждает предположение об S-образности изотерм и свидетельствует о том, что взаимодействие между адсорбированным молекулами сильнее, чем между растворенным веществом и адсорбентом.

Отметим, что для арилзамещенных порфиринов, таких как тетрафенилпорфирин и его комплекс с цинком [3], тетра(*n*-метоксифенил)порфирин и его комплекс с палладием [4] в аналогичных системах также получены S-образные изотермы адсорбции. Изотермы адсорбции мезо-фенилтетраметилдиэтилпорфирина и его комплекса с цин-

Таблица 2. Адсорбция порфиринов в системе ацетонитрил–этилацетат (60 : 40)–нуклеосил C₁₈ при 20°C

$c_{\text{равн}} \times 10^5, \text{M}$	$V'_R, \text{мкл}$	$a \times 10^8, \text{моль/г}$	$K \times 10^3 \text{ л/г}$
ZnП			
0.16	277	0.26	1.59
0.25	279	0.44	1.78
0.28	282	0.50	1.78
0.37	287	0.70	1.91
0.48	289	0.91	1.89
0.76	294	1.35	1.78
1.09	301	1.86	1.70
1.55	311	2.93	1.89
H ₂ П			
0.26	405	0.46	1.75
0.38	408	0.94	2.39
0.44	413	0.79	1.81
0.56	419	0.90	1.69
0.91	424	2.42	2.67
1.07	444	2.66	2.45
PdП			
0.12	625	0.39	3.30
0.13	628	0.44	3.25
0.19	631	0.63	3.30
0.22	635	0.76	3.48
0.28	641	1.23	4.40
0.42	648	1.44	3.45
0.61	655	2.03	3.34
0.64	661	2.32	3.63

Обозначения: V'_R – исправленный объем удерживания, K – коэффициент Генри.

ком в системе ацетонитрил – этилацетат (60 : 40) – μ -Бондапак C₁₈ (колонка 300 × 3.9 мм) относятся к изотермам Ленгмюра [2]. Изменение вида изотерм адсорбции порфиринов в последнем случае может быть связано со значительным разбавлением сорбата при его введении в поток подвижной фазы. Так, взаимодействие сорбат – сорбат сильнее в менее разбавленных растворах, т.е. в случае микроколонок. Смеси склонных к ассоциации сорбатов, объемы удерживания которых различаются на 100 мкл и более, не разделяются

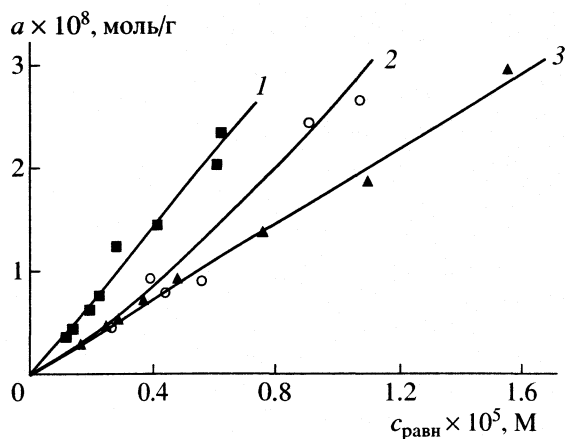


Рис. 2. Изотермы адсорбции при 20°C порфиринов PdП (1), H₂П (2), ZnП (3), элюент ацетонитрил – этилацетат (60 : 40).

на микроколонках ($l = 64\text{--}80$ мм), но разделяются на колонках обычной длины ($l = 300$ мм) [2].

Расположение изотерм адсорбции согласуется с порядком выхода соединений из колонки. В случае ZnП центральный атом металла способствует взаимодействию макроциклических молекул с компонентами подвижной фазы, что уменьшает их удерживание и адсорбцию по сравнению с безметалльным порфирином на обращенно-фазовых сорбентах. Энергия взаимодействия PdП с поверхностью неподвижной фазы больше, чем в случае H₂П и ZnП (рис. 2).

Удерживание порфиринов, содержащих более 17 атомов углерода в боковых заместителях макроцикла, в обращенно-фазовом варианте адекватно описывают классические модели Скотта–Кучеры и Снайдера–Сочевинского [1, 2]. Линейный характер зависимостей $1/k' - x$ и $\lg k' - \lg x$ для мезо-тетрагексилпорфирина и его комплексов с цинком и палладием выполняется только в ограниченном интервале концентраций этилацетата (рис. 3).

Система ацетонитрил – этилацетат (60 : 40) – Нуклеосил C₁₈ может быть использована для количественного определения мезо-тетрагексилпорфирина и его комплексов с палладием и цинком, так как градуировочные графики линейны в исследованном интервале концентраций пигментов.

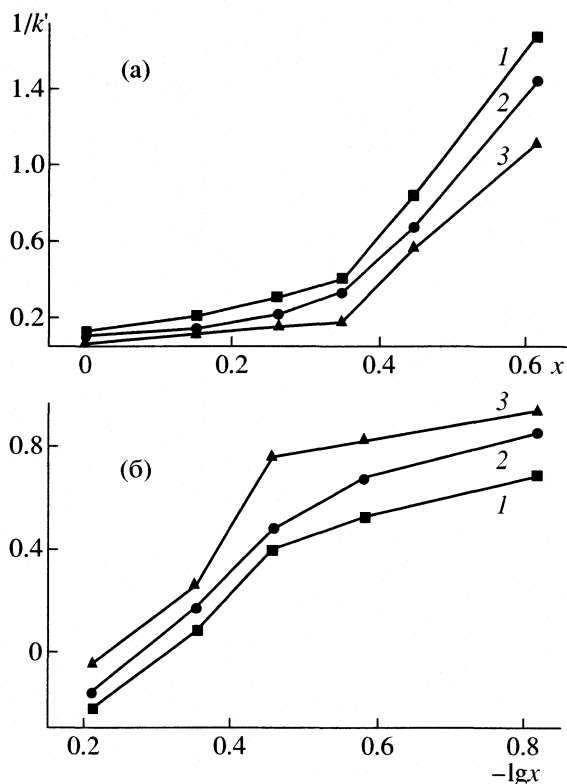


Рис. 3. Зависимости коэффициентов емкости (k'), порфиринов ZnП (1), H₂П (2) и PdП (3) от мольной доли этилацетата (x) в подвижной фазе ацетонитрил – этилацетат в координатах $1/k' - x$ (а) и $\lg k' - \lg x$ (б).

Пределы обнаружения комплексов и лиганда составляют $\sim 10^{-8}$ М.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Uvarova M.I., Brykina G.D., Shpigun O.A. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2000. V. 4. P. 209.
2. Уварова М.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2000.
3. Гришина Л.Е., Лазарева Е.Е., Брыкина Г.Д. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1997. Т. 38. № 1. С. 61.
4. Лазарева Е.Е., Алеева И.С., Брыкина Г.Д. // Там же. 2000. Т. 41. № 4. С. 231.
5. Практические работы по адсорбции и газовой хроматографии / Под ред. А.В. Киселева. М.: Наука, 1968. С. 265.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 546.763

РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{M}_{0.5}^{3+}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), $\text{La}_2\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_{4+\delta}$ И $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeO}_4$ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА K_2NiF_4 ИЗ ПРОСТЫХ ОКСИДОВ

© 2002 г. Л. А. Резницкий, С. Е. Филиппова

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

Поступила в редакцию 10.01.2002 г.

Энтальпии образования сложных оксидов со структурой типа K_2NiF_4 вычислены приближенным методом расчета с использованием структурных данных и энтальпий изменения координации катионов в кислородном окружении.

Сложные оксиды общей формулы $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_4$ ($\text{M}^{3+} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) со структурой типа K_2NiF_4 (ромбические варианты) синтезированы в [1]. Монокристаллы соединений, выращенных из расплава в КОН, исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Установлено упорядочение ионов M^{3+} и Li^+ в октаэдрическом окружении ионов кислорода, ионы лантана находятся в искаженных одношапочных архимедовых антипризмах LaO_9 , расстояния $D(\text{La}-\text{O}) = 2.613\text{--}2.615 \text{ \AA}$ в Со-соединении и $2.601\text{--}2.622 \text{ \AA}$ в Ni-соединении близки к сумме радиусов катиона и кислорода 2.616 \AA . Октаэдры имеют тетрагональное удлинение, средние межзатомные расстояния $D(\text{Ni}-\text{O})$ и $D(\text{Co}-\text{O})$ отвечают низкоспиновому состоянию ионов $3d^n$. Октаэдры CuO_6 искажены, расстояния $D(\text{Cu}-\text{O})$ равны $4 \times 1.80 \text{ \AA}$ и $2 \times 2.47 \text{ \AA}$, среднее расстояние $\bar{D}(\text{Cu}-\text{O}) = 2.023 \text{ \AA}$. Это значение было использовано при вычислении толерантного фактора Со-соединения.

Слоистые оксиды $\text{La}_2\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_{4+\delta}$ с высокими значениями $\delta = 0.16\text{--}0.21$ были синтезированы в [2]. Число ионов кобальта в низкоспиновом и высокоспиновом состоянии определено измерениями намагниченности в предположении чисто спинового значения эффективного магнитного момента. Медь в этих оксидах находится в двухвалентном состоянии $3d^9$.

Твердые растворы $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) со структурой K_2NiF_4 (пр. гр. $I4/mmm$), в которой ионы Sr/La расположены в полиэдрах AO_9 , а ионы Fe^{3+} и Fe^{4+} в октаэдрах FeO_6 синтезированы в [3, 4]. Соединения представляют интерес для химии и физики твердого состояния, так как обладают широким диапазоном электрических и магнитных свойств и переходят в состояние магнитного спинового стекла при низких температурах. Данные мессбауэровской спектроскопии указывают

на отсутствие диспропорционирования по схеме $2\text{Fe}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ в отличие от соединения $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$, которое является структурой срастания Sr_2FeO_4 и SrFeO_3 и принадлежит к фазам Раддлсдена–Поппера.

Представляет интерес вычисление энтальпий образования этих сложных оксидов из простых с использованием структурных и магнитных данных и энтальпий изменения координационных чисел катионов (КЧ) в кислородном окружении. Энтальпии образования из оксидов (ΔH^{ox}) соединений со структурой K_2NiF_4 описываются уравнением

$$\Delta H^{\text{ox}}, \text{кДж/моль} = 23.57 + 0.98 \Sigma \delta H - 113.2(1 - t), (1)$$

где $\Sigma \delta H$ – сумма энтальпий изменения КЧ, $t = D(\text{A}-\text{O})/\sqrt{2} D(\text{B}-\text{O})$ – толерантный фактор структуры соединения, $D(\text{A}-\text{O})$ и $D(\text{B}-\text{O})$ – расстояния катион–кислород в А- и В-подрешетках. Энтальпии изменения КЧ катионов приведены в табл. 1 [5]. Остальные катионы сохраняют октаэдрическое окружение ионов кислорода, присущее им в простых оксидах. Ионные радиусы кобальта в различных степенях окисления и спиновых состояниях взяты по системе Шеннона–Превитта; межзатомные расстояния в соединениях $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_4$ – по данным [1].

Таблица 1. Энтальпии изменения координационного числа (КЧ) катионов δH , кДж/моль [5]

Катион	КЧ	δH
Cu^{2+}	$4_{\text{кв.}} \rightarrow 6$	35
Cu^{3+}	$4_{\text{кв.}} \rightarrow 6$	63
La^{3+}	$7 \rightarrow 9$	–31
Li^+	$4 \rightarrow 6$	–41.8
Sr^{2+}	$6 \rightarrow 9$	–90

Таблица 2. Энтальпии изменения КЧ катионов ($\Sigma\delta H$, кДж/моль), t -факторы, $\mu_{\text{Вэфф}}$, $\mu_{\text{Ввыч}}$ и энтальпии образования соединений ($\Delta H^{\text{ок}}$, кДж/моль) из оксидов

№	Соединение	$-\Sigma\delta H$	t	$-\Delta H^{\text{ок}}(1)$	$-\Delta H^{\text{ок}}(2)$	$\mu_{\text{эфф}}$	$\mu_{\text{выч}}$
1	$\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}^{3+}\text{O}_4$	51.4	0.910	37	39	–	–
2	$\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$	82.9	0.923	66	67	–	–
3	$\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$	82.9	0.926	66	67	–	–
4a	$\text{La}_2\text{Co}_{0.4}^{3+}\text{Co}_{0.6}^{2+}\text{O}_{4.2}$	62	0.885	50	48	3.64	4.28
4b	$\text{La}_2\text{Co}_{0.4}^{3+}\text{Co}_{0.6}^{\text{II}}\text{O}_{4.2}$	62	0.912	47			3.00
4c	$\text{La}_2\text{Co}_{0.4}^{\text{III}}\text{Co}_{0.6}^{2+}\text{O}_{4.2}$	62	0.897	49			2.32
5a	$\text{La}_2(\text{Co}_{0.47}^{3+}\text{Co}_{0.53}^{2+})_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4.21}$	58.5	0.887	48	46	3.58	4.09
5b	$\text{La}_2(\text{Co}_{0.47}^{3+}\text{Co}_{0.53}^{\text{II}})_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4.21}$	58.5	0.908	44			3.07
5c	$\text{La}_2(\text{Co}_{0.47}^{\text{III}}\text{Co}_{0.53}^{2+})_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4.21}$	58.5	0.900	46			2.02
6a	$\text{La}_2(\text{Co}_{0.72}^{3+}\text{Co}_{0.28}^{2+})_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{4.18}$	43.6	0.887	33	33	3.02	3.17
6b	$\text{La}_2(\text{Co}_{0.72}^{3+}\text{Co}_{0.28}^{\text{II}})_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{4.18}$	43.6	0.893	32			2.87
6c	$\text{La}_2(\text{Co}_{0.72}^{\text{III}}\text{Co}_{0.28}^{2+})_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{4.18}$	43.6	0.898	31			1.41
7a	$\text{La}_2\text{Co}^{2+}\text{O}_4$	62	0.862	53	48	–	–
7b	$\text{La}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4$	62	0.904	48		–	–
8	La_2CuO_4	27	0.870	18	17	–	–
9	$\text{Sr}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.29}^{3+}\text{Fe}_{0.71}^{4+}\text{O}_{3.91}$	174.3	0.964	151	150	–	–
10	$\text{Sr}_{1.1}\text{La}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}^{3+}\text{Fe}_{0.1}^{4+}\text{O}_4$	126.9	0.940	108	107	–	–
11	Sr_2FeO_4	180	0.986	154	155	–	–

Обозначения: 1–4 – высокоспиновое состояние, I–III – низкоспиновое состояние.

Энтальпии образования соединений со структурой K_2NiF_4 могут быть также вычислены по более простому уравнению

$$\Delta H^{\text{ок}}, \text{кДж/моль} = 7.32 + 0.9\Sigma\delta H. \quad (2)$$

В табл. 2 приведены вычисленные $\Delta H^{\text{ок}}$ для 18 составов. Для кобальтита лантана с высокоспиновым и низкоспиновым состоянием кобальта $\text{La}_2\text{Co}^{2+}\text{O}_4$ и $\text{La}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4$ энтальпии образования из оксидов практически совпадают. Энтальпия образования La_2CuO_4 , равная -19.5 ± 5 кДж/моль, была измерена экспериментально в [6]. Это значение хорошо согласуется с вычисленной величиной -18 кДж/моль по (1) и -17 кДж/моль по (2). Энтальпия образования (кДж/моль) LaFeO_3 со структурой GdFeO_3 с КЧ(La)-9 и КЧ(Fe)-6 вычисляется по уравнениям для перовскитов:

$$\Delta H^{\text{ок}} = -31.3 + 0.84\Sigma\delta H \text{ и } \Delta H^{\text{ок}} = 2[-60 + 500(1 - t)],$$

приведенным в [5]. Подстановка $t = 0.935$ и $\delta H = -31$ кДж приводит к значению $\Delta H^{\text{ок}} = -55$ и -57 кДж/моль, которые близки к экспериментальному значению (-51 кДж/моль) [7].

Таким образом, энтальпии образования соединений 1–3 (табл. 2) из оксидов наиболее отрицательны для Ni- и Co-соединений. Энтальпийная стабилизация Cu-соединения относительно простых оксидов примерно вдвое ниже вследствие высокой величины δH ($\text{Cu}^{3+}\text{O}_{4, \text{кв}} \rightarrow \text{Cu}^{3+}\text{O}_6$).

Изменения $\Sigma\delta H$ соединений 4–6 (табл. 2) являются постоянными в a, b, c -вариантах, однако они сдвигаются в сторону менее отрицательных величин вследствие увеличения вклада δH ($\text{Cu}^{2+}\text{O}_{4, \text{кв}} \rightarrow \text{Cu}^{2+}\text{O}_6$).

Экспериментальные значения эффективного магнитного момента $\mu_{\text{в}}$ соединений групп 4–6 (табл. 2) являются средними значениями для

$\mu_{\text{выч}}$ по вариантам a, b . Следовательно, наиболее вероятным является промежуточное состояние кобальта. Вычисленные ΔH^{ox} для a, b, c -вариантов практически совпадают в каждой группе, т.е. спиновое состояние ионов кобальта оказывает малое влияние на вклад t -фактора при вычислениях энтальпии образования. Энтальпии образования этих соединений можно принять (равными по средним значениям для a, b -вариантов для согласования с $\mu_{\text{эфф}}$): -49 ($\text{La}_2\text{CoO}_{4.20}$), -46 ($\text{La}_2\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4.21}$) и -32 кДж/моль ($\text{La}_2\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{4.18}$). Расчет ΔH^{ox} (2) приводит к тем же результатам, указывая на ведущую роль энтальпии изменения КЧ в расчетах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abou-Wardo S., Pietzuch W., Berghofer G. et al.* // J. Sol. State Chem. 1998. V. 138. № 1. P. 18.
2. *Lappas A., Prassides K., Gygax F.N. et al.* // Ibid. 1999. V. 145. № 2. P. 587.
3. *Hinatsu Y., Tezuka K., Inamura M.* // Ibid. 1999. V. 146. № 1. P. 253.
4. *Nakamura N., Iguchi E.* // Ibid. 1999. V. 145. № 1. P. 58.
5. *Резницкий Л.А.* Кристаллоэнергетика оксидов. М.: Диалог-МГУ, 2000. 171 с.
6. *DiCarlo J., Bularzik J., Navrotsky A.* // J. Sol. State Chem. 1992. V. 96. № 2. P. 381.
7. Термические константы веществ. Справочник в 10 вып. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1982.

ДАВЛЕНИЕ ПАРА НАД ЗАРЯЖЕННОЙ КАПЛЕЙ

© 2002 г. В. Б. Лапшин*, М. Ю. Яблоков**, А. А. Палей*

*Государственный океанографический институт, Москва

**Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

E-mail: yabl@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 18.03.2002 г.

Рассмотрен механизм конденсации полярных молекул на ионах. Показано, что заряд-дипольный механизм обеспечивает ускоренный рост наночастиц в условиях повышенной ионизации в газе, состоящем из молекул, обладающих дипольным моментом. Равновесный диаметр частиц, образующихся по заряд-дипольному механизму, существенно превышает равновесный диаметр, вычисленный по формуле Кельвина для давления пара над искривленной заряженной поверхностью.

Проблема фазообразования относится к числу ключевых проблем в различных областях науки, особенно в физической химии и физике атмосферы. В последнее время эта проблема привлекает внимание в связи со все возрастающим интересом к наноматериалам. Существенную роль в получении и использовании наноматериалов имеют процессы формирования наночастиц. Особый интерес представляют тонкодисперсные (ultrafine) аэрозольные частицы с диапазоном размеров 1–30 нм, и процессы их образования [1]. Процесс образования частиц при ион-индуцированной конденсации известен уже давно. Для описания этого процесса существует классическая формула Кельвина для давления пара над искривленной заряженной поверхностью жидкости [2]:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma v}{kTR} - \frac{Q^2 v}{8\pi kTR^4} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_L}\right), \quad (1)$$

где p – давление пара в среде, p_0 – давление насыщенного пара над плоской поверхностью, R – радиус капли, σ – коэффициент поверхностного натяжения, k – постоянная Больцмана, T – температура, Q – заряд иона, v – молекулярный объем, ϵ_L – диэлектрическая проницаемость жидкости.

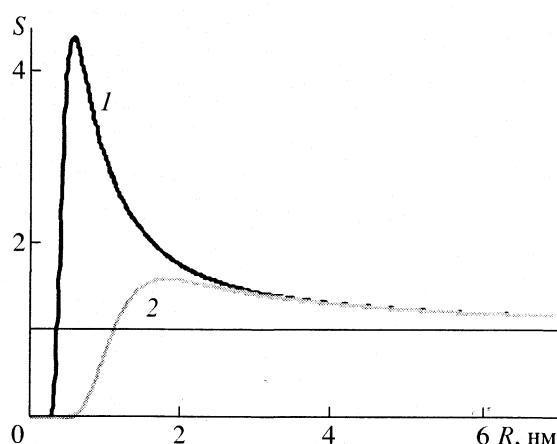
Формула (1) выведена из условия термодинамического равновесия при постоянной температуре и давлении, в предположении, что газ идеален и диэлектрическая проницаемость газа $\epsilon_G = 1$. Кривая зависимости p/p_0 от радиуса капли R , соответствующая формуле (1) приведена на рисунке. Формулу (1), в частности для воды, можно переписать, с учетом того, что $1/\epsilon_L \ll 1$ (для воды $\epsilon_L = 80$):

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2v}{kTR} \left(\sigma - \frac{Q^2}{16\pi R^3} \right). \quad (2)$$

В соответствии с этим выражением поверхностное натяжение в присутствии заряда уменьшается, что приводит к относительному понижению равновесного давления пара над каплей по сравнению со случаем незаряженной капли.

Как видно из (2) формула Кельвина описывает изменение свойств капли в присутствии заряда, но не учитывает эффект притяжения полярных молекул газа к заряженной капле. Целью данной работы является учет влияния заряд-дипольного взаимодействия на равновесный размер заряженной капли.

Рассмотрим конденсацию полярных молекул на ионах. Этот частный случай является весьма важным, поскольку молекулы многих веществ являются полярными. В частности, молекула воды обладает сравнительно большим дипольным



Зависимость насыщения $S = p/p_0$ от радиуса частицы R . Кривая 1 соответствует формуле Кельвина для заряженной капли, 2 – заряд-дипольному механизму конденсации воды при 0°C на однозарядном ионе.

моментом $\mu_D = 1.86 D$. Как известно [3], в электрическом поле на полярные молекулы действует пара сил, создающая вращательный момент, ориентирующий диполи вдоль поля. Потенциальная энергия взаимодействия диполя с полем E есть: $U = -\mu_D E \cos \theta$, где θ – угол между направлением поля и вектором дипольного момента. Будем считать, что направления диполей распределены в электрическом поле по Больцману. Тогда средний дипольный момент молекул в поле определяется как: $\langle \mu_D \rangle = \mu_D \langle \cos \theta \rangle = \mu_D L(\mu_D E/kT)$, где k – постоянная Больцмана, $L(x) = \text{cth } x - 1/x$ – функция Ланжевена. Зависимость энергии взаимодействия точечного заряда Q и диполя от расстояния r между ними имеет вид:

$$U(r) = -\langle \mu_D \rangle E = -\frac{\mu_D Q}{r^2} L\left(\frac{\mu_D Q}{kTr^2}\right) \approx -\frac{\mu_D^2 Q^2}{3kTr^4}. \quad (3)$$

В слабом электрическом поле $U(r) \approx \mu_D^2 Q^2 / 3kTr^4$. Здесь учитывается, что при малых значениях x величина $L(x) \approx x/3$. Помимо ориентирующего действия на полярные молекулы, электрическое поле создает силу, пропорциональную градиенту поля: $F(r) = -\nabla U(r) = \langle \mu_D \rangle \nabla E$. В слабом неоднородном электрическом поле на единицу объема диэлектрика с диэлектрической проницаемостью ϵ_G действует сила, пропорциональная градиенту квадрата поля: $f = (\epsilon_G - 1) \nabla E^2 / 8\pi$, где $\epsilon_G = 1 + 4\pi n \alpha$, $\alpha = \mu_D^2 / 3kT$ – ориентационная поляризуемость, n – концентрация полярных молекул [3]. Притяжение полярных молекул к иону или заряженной частице в неоднородном поле приводит к конденсации молекул.

Поскольку заряд-дипольное взаимодействие аддитивно, и зависит от числа полярных молекул, взаимодействующих с ионом, то вклад этого взаимодействия учитывается как часть химического потенциала газа, согласно общему выражению для химического потенциала в силовом поле [4]. Так, например, химический потенциал газа в поле тяжести имеет вид: $\mu_G(H) = \mu_G + mgH$, где m – масса молекулы, g – ускорение свободного падения, H – расстояние между данной молекулой и земной поверхностью, μ_G – химический потенциал газа без поля. Эта добавка к химическому потенциалу равна работе, которую необходимо совершить в изотермических условиях, чтобы переместить молекулу от поверхности земли на высоту H . В случае заряд-дипольного взаимодействия эта добавка к химическому потенциалу равна работе, совершаемой против сил заряд-дипольного взаи-

модействия при удалении одной молекулы от капли:

$$\int_{\infty}^R F(r) dr = \frac{\mu_D Q}{R^2} L\left(\frac{\mu_D Q}{kTR^2}\right). \quad (4)$$

Таким образом, химический потенциал идеального газа полярных молекул в электрическом поле на границе капли имеет вид:

$$\mu_G(T, p) = \mu_G^0(T) + kT \ln p + \frac{\mu_D Q}{R^2} L\left(\frac{\mu_D Q}{kTR^2}\right), \quad (5)$$

где p – давление пара над каплей.

Рассмотрим ион с зарядом Q , на котором конденсировался водяной пар и образовалась капля радиуса R , которая находится в равновесии с паром. Условием равновесия капли и пара является постоянство энергии Гиббса системы $G(T, p, N)$:

$$dG_{T,p} = \mu_G dN_G + \mu_L dN_L + \sigma dS + dW_e = 0, \quad (6)$$

где dN_L – изменение числа молекул в жидкой фазе, dN_G – изменение числа молекул в газовой фазе, μ_G – химический потенциал газа, μ_L – химический потенциал жидкости, dS – изменение площади поверхности капли, σ – коэффициент поверхностного натяжения, dW_e – работа сил электрического поля при изменении размера капли. Здесь $dN_L = 4\pi R^2 dR / v$, где v – молекулярный объем, и $dS = 8\pi R dR$. В (6) величина dW_e имеет смысл изменения энергии поля при бесконечно малом увеличении радиуса заряженной капли, или иначе, изменения энергии при замене среды с диэлектрической проницаемостью ϵ_G на среду с диэлектрической проницаемостью ϵ_L в сферическом слое около капли объемом $4\pi R^2 dR$.

С учетом того, что система является замкнутой, и полное число частиц в ней остается постоянным, $dN_L = -dN_G$, выражение (6) запишется как

$$\mu_G = \mu_L + \frac{2\sigma v}{R} + \frac{v}{4\pi R^2} \frac{dW_e}{dR}. \quad (7)$$

Величина dW_e/dR определяется как $\frac{dW_e}{dR} = \frac{d}{dR} \left(\int_V w dV \right)$, где w – объемная плотность энергии электрического поля, причем интегрирование ведется по всему объему, занимаемому полем. Поскольку $w = \epsilon E^2 / 8\pi$, то

$$\begin{aligned} \frac{dW_e}{dR} &= \frac{d}{dR} \left(\int_{R_0}^R \frac{\epsilon_L E_L^2}{8\pi} dV + \int_R^{\infty} \frac{\epsilon_G E_G^2}{8\pi} dV \right) = \\ &= -\frac{Q^2}{2R^2} \left(\frac{1}{\epsilon_G} - \frac{1}{\epsilon_L} \right), \end{aligned} \quad (8)$$

где R_0 – радиус иона, E_L – электрическое поле в жидкости, E_G – электрическое поле в газе. Заметим, что согласно (8) изменение энергии поля не связано с наличием градиента у поля. В то же время сила притяжения действует на диполи только в неоднородном электрическом поле, что (8) не учитывает.

Выражение для химического потенциала с учетом (8) будет иметь вид:

$$\mu_G = \mu_L + \frac{2\sigma v}{R} - \frac{vQ^2}{8\pi R^4} \left(\frac{1}{\epsilon_G} - \frac{1}{\epsilon_L} \right). \quad (9)$$

Используя равенство $\mu_G(p_0) = \mu_L(p_0)$ для химических потенциалов газа и жидкости при давлении насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости p_0 , и выражение для химического потенциала газа над плоской поверхностью $\mu_G(p_0) = \mu_G^0(T) + kT \ln p_0$, с учетом (5) имеем:

$$\mu_G = \mu_L + kT \ln \frac{p_R}{p_0} + \frac{\mu_D Q}{R^2} L \left(\frac{\mu_D Q}{kTR^2} \right). \quad (10)$$

Приравняв выражения (9) и (10), и с учетом того, что химический потенциал жидкости постоянен, получим:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma v}{kTR} - \frac{\mu_D Q}{kTR^2} L \left(\frac{\mu_D Q}{kTR^2} \right) - \frac{vQ^2}{8\pi kTR^4} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_L} \right). \quad (11)$$

Таким образом получено выражение, учитывающее влияние заряд-дипольного взаимодействия на давление пара над заряженной каплей. Формула Кельвина (1) является частным случаем (11), если молекулы не полярные. Реально для воды второй член в правой части (11) существенно превышает третий:

$$\frac{\mu_D Q}{kTR^2} L \left(\frac{\mu_D Q}{kTR^2} \right) \approx \frac{\alpha Q^2}{kTR^4} \gg \frac{vQ^2}{8\pi kTR^4} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_L} \right)$$

т.к. $\alpha \gg v/8\pi$, и последним членом в (11) можно пренебречь.

Зависимость (11) для конденсации воды на однозарядном ионе при 0°C приведена на рисунке (кривая 2), где $S = p/p_0$ – насыщение пара над каплей. Как видно из графиков, равновесный радиус каплей R при насыщении $S = 1$ для заряд-дипольного механизма конденсации (кривая 2) существенно больше радиуса, соответствующего формуле Кельвина (кривая 1). В соответствии с формулой (11), с учетом приближенного выражения для функции Ланжевена получим равновесный радиус ($p = p_0$) при заряд-дипольной конденсации

на однозарядном ионе: $R_{CD} = \left[\frac{e^2}{2\sigma} \left(\frac{\alpha}{v} + \frac{1}{8\pi} \right) \right]^{1/3}$ где

e – заряд электрона. Поскольку для воды $\alpha \approx v$, то $R_{CD} = (e^2\alpha/2\sigma v)^{1/3} = 1.15$ нм. Радиус R_{CD} в 3 раза больше радиуса Кельвина, вычисленного по фор-

муле Кельвина (2): $R_K = (e^2/16\pi\sigma)^{1/3}$. Для случая конденсации воды $R_K = 0.4$ нм. Это разница в равновесных радиусах с учетом и без учета заряд-дипольной конденсации существенно сказывается на числе молекул N_K в устойчивом кластере: $N_K = 4\pi R_K^3/3v$. Число молекул в устойчивом кластере, вычисленное с учетом заряд-дипольного механизма для воды составит $N_K = 2\pi e^2\alpha/3v^2\sigma \approx 200$, что в 8π раз превышает число молекул в случае уравнения Кельвина ($N_K = 8$). Таким образом, устойчивым оказывается уже не молекулярный ион, а заряженная аэрозольная частица, поскольку частицы диаметром в 1 нм относятся к аэрозольным [1]. Существенным является также и то, что рост частиц по заряд-дипольному механизму возможен в том числе и в ненасыщенном паре.

Таким образом, рассмотрен механизм конденсации полярных молекул на ионах. Показано, что такой механизм обеспечивает ускоренный рост наночастиц в условиях повышенной ионизации в газе, состоящем из молекул, обладающих дипольным моментом. Суть механизма заключается в одновременном учете диэлектрических свойств и объемного заряда среды.

Учет механизма заряд-дипольной конденсации в различных процессах с участием ионов, полярных молекул, заряженных наночастиц может привести к существенному продвижению в понимании многих явлений, связанных с динамикой фазообразования в ионизованной среде. Одним из возможных применений механизма является объяснение связи между солнечной активностью и облакообразованием [5]. Эта связь может реализоваться за счет ускоренной конденсации водяного пара на ионах и заряженных аэрозолях при повышенной ионизации атмосферы под воздействием солнечных космических лучей в периоды повышенной солнечной активности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Friedlander S.K.* Smoke Dust and Haze. N. Y.: Oxford University Press, 2000. 407 p.
2. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 206 с.
3. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 251 с.
4. *Мельвин-Хьюз Э.Х.* Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 1148 с.
5. *Svensmark H.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. P. 5027.

ОЛЕГ ГЕОРГИЕВИЧ ЛАРИОНОВ (К 70-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

18 марта 2002 г. исполнилось 70 лет заведующему Лабораторией физико-химических основ хроматографии Института физической химии РАН, заместителю председателя Научного совета РАН по адсорбции и хроматографии, доктору химических наук, профессору Олегу Георгиевичу Ларионову.

О.Г. Ларионов, после окончания Саратовского Суворовского военного училища в 1950 г. поступил в МХТИ им. Д.И. Менделеева, который окончил с отличием в 1955 г. Дипломную работу выполнял в Институте физической химии АН СССР, где остался работать в должности лаборанта. В 1962 г. защитил кандидатскую диссертацию, а в 1976 г. – докторскую диссертацию на тему “Адсорбция индивидуальных паров и растворов неэлектролитов” и в 1985 г. получил звание профессора по специальности “Физическая химия”.

О.Г. Ларионов – известный специалист в области адсорбции и хроматографии. Им выполнены фундаментальные экспериментальные и теоретические исследования по термодинамике адсорбции из растворов и применению хроматографии в физико-химических исследованиях, разработан метод измерения изотермы адсорбции на основе проведения одного хроматографического опыта. В настоящее время О.Г. Ларионов активно работает в исследовании физико-химических характеристик наноструктурных частиц серебра, синтезированных в обратномиллеллярных растворах с помощью хроматографических методов в рамках комплексной программы РАН “Наноматериалы и супрамолекулярные системы”.

Научную работу Олег Георгиевич совмещает с большой научно-организационной работой. С 1980 по 1991 г. он – председатель Научного совета АН СССР по хроматографии, с 1992 г. – заместитель председателя этого совета, с 1999 г. по настоящее время – заместитель председателя объединенного Научного совета РАН по адсорбции и хроматографии: О.Г. Ларионов ряд лет был членом бюро Научного совета РАН по аналитической химии,

членом редколлегии “Журнала физическая химия”, Председателем серии Международных симпозиумов ИЮПАК по химии поверхности, адсорбции и хроматографии (1988, 1992), постоянным членом научного комитета Дунайских симпозиумов по хроматографии и членом оргкомитетов всесоюзных и всероссийских симпозиумов по хроматографии и ионному обмену, членом научного комитета серии международных симпозиумов “Хроматография и спектроскопия в объектах окружающей среды и токсикологии” (1993, 1996).

О.Г. Ларионов имеет тесные научные контакты с учеными России и за рубежом. Он был председателем рабочей группы по химии научно-технического сотрудничества СССР–Финляндия, и был избран членом-корреспондентом финского химического общества. Круг научных интересов О.Г. Ларионова очень широк. Он – автор более 200 публикаций, титульный редактор переводов ряда зарубежных монографий ведущих специалистов в области хроматографии. О.Г. Ларионов успешно готовит научные кадры по физической химии и хроматографии, под его руководством защищено 12 кандидатских диссертаций. О.Г. Ларионов возглавлял кафедру общей химии и хроматографии Самарского государственного университета. При его непосредственном участии подготовлено к защите четыре докторских диссертации по хроматографии. За научные достижения и успехи в деле подготовки научных кадров О.Г. Ларионов награжден медалями “За доблестный труд” и “Ветеран труда”.

Следует отметить высокие человеческие качества Олега Георгиевича, для всех он – образец порядочности, доброжелательности и бескорыстного служения науке и людям.

От всей души хочется пожелать ему доброго здоровья, счастья и успехов в его плодотворной деятельности.

*В.А. Даванков, Л.Д. Белякова,
Л.Н. Коломиец, О.Г. Татаурова*