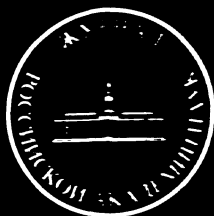


Том 79, Номер 3

ISSN 0044-4537

Март 2005



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



<http://www.malk.ru>



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 79 № 3 2005 Март

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

*Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН*

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

**В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
Г.Ф. Воронин, В.А. Даванков, Ю.А. Ершов, В.В. Лунин,
В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, 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, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru*

**Москва
Издательство "Наука"**

© Российская академия наук, 2005 г.
© Редакция "Журнала физической химии" (составитель), 2005 г.

Вниманию читателей
В 2005 году “Журналу физической химии” – 75 лет!

В течение всего года в журнале будут публиковаться обобщающие статьи ведущих ученых, посвященные оригинальным результатам исследований по актуальным направлениям физической химии.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 79, номер 3, 2005

К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

Расчет изменения термодинамических функций смешения при разделении компонентов смеси в каскаде Крэга

В. П. Чижков, В. Н. Бойцов

391

Участие предварительно адсорбированных атомов водорода в развитии реакционных цепей горения дейтерия

В. В. Азатян, Н. М. Рубцов, Г. И. Цветков, В. И. Черныш

397

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Синтез и восстановление твердых растворов со структурой шпинели в системе $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{--Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$

М. А. Зиновик, Е. В. Зиновик

403

Концентрационные фазовые переходы в природном цеолите шабазите

С. П. Габуда, С. Г. Козлова, А. Г. Лундин

412

Давление насыщенного пара и диаграмма плавкости расплавов $\text{CoBr}_2\text{--MnBr}_2$

В. Е. Крицкий, Б. П. Бурyleв, Л. П. Мойсов, Е. Б. Крицкая

418

Энтальпии смешения в расплавах Ge--Ni--Al

В. С. Судавцова, Н. В. Котова, Т. Н. Зиневич, В. Н. Дубина

422

Термохимия производных фосфорной кислоты: эмпирический подход

Е. В. Сагадеев, Ю. Г. Сафина

427

Парциальные термодинамические функции водорода в гидратированных сложных оксидах ванадия(V) и титана(IV)

В. Л. Волков, Г. С. Захарова

433

Уравнение состояния двумерного флюида для всего интервала плотности

А. И. Русанов

439

Термодинамика ступенчатой диссоциации этилендитиодиуксусной кислоты

В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Д. В. Крутов, О. Н. Крутова

445

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Особенности текстуры и структуры кобальтовых катализаторов в синтезе Фишера–Тропша

Ким Ен Хва, Е. В. Лифанов, Л. Н. Белоногова, Е. Е. Раковская, А. В. Торопова, С. А. Скорникова, О. А. Колотыгин, Ф. К. Шмидт

450

Термораспад тетрадиалкиламидов титана

А. К. Баев, В. Е. Михайлов

455

Селективное биоимитационное окисление этилового спирта пероксидом водорода на иммобилизованных железопорфириновых катализаторах

Л. Гасанова, Ч. Мустафаева, И. Нагиева, А. Аббасов, А. Магеррамов, Дж. Тёрнер, Т. Нагиев

462

Гомогенное каталитическое окисление ванилина в этанольно-водно-щелочных средах <i>К. Г. Боголищын, Н. Р. Попова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин, А. Е. Кошелева</i>	469
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ	
Энтальпийные параметры взаимодействия компонентов и гидрофобные эффекты в водных растворах спиртов <i>В. П. Королев</i>	475
Константы диссоциации коеновой кислоты в водных растворах электролитов, солевые эффекты и модели комплексообразования <i>А. В. Агафонов, А. М. Удалова, Е. П. Гришина</i>	484
Гидродинамические размеры комплексов гольмия и диспрозия с основаниями Шиффа и различными противоионами в растворах <i>П. Н. Лавренко, Н. П. Евлампиева, В. П. Барабанов, Ю. Г. Галяметдинов</i>	489
СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ	
Строение и свойства лангмюровских пленок амфифильного нильского красного <i>В. И. Алексеева, А. М. Зикирина, Н. Х. Ибраев, Л. Е. Маринина, Л. П. Саввина</i>	497
Молекулярно-динамический расчет энергии реорганизации в реакциях переноса электрона <i>И. В. Леонтьев, М. В. Базилевский</i>	501
Ангармонические резонансы в колебательных спектрах пиридазина <i>К. В. Березин, В. В. Нечаев, П. М. Элькин</i>	508
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ	
Роль гидрофобных взаимодействий в адсорбции желчных кислот на кремнеземах <i>Л. А. Белякова, А. М. Варварин, Л. Н. Бесараб, Н. Н. Власова, Л. П. Головкова</i>	518
Влияние способа дезинтеграции на теплоты сольватационных взаимодействий воды с сульфитной целлюлозой <i>А. Н. Прусов, М. В. Радугин, Т. Н. Лебедева, А. Г. Захаров</i>	523
Равновесные состояния отрицательных молекулярных ионов вблизи поверхности твердого диэлектрика <i>Д. И. Жуховицкий</i>	527
Проводимость полимерных ионообменных материалов при сорбции паров воды <i>И. В. Иванов</i>	534
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ	
Оптимизация пористой структуры гидрофобной матрицы для осуществления хроматомембранных массообменных процессов <i>О. В. Родинков, Л. Н. Москвин, Е. А. Васькова</i>	539
Проницаемость монолитных капиллярных колонок в газовой хроматографии <i>А. А. Королев, Т. П. Попова, В. Е. Ширяева, А. А. Курганов</i>	543
Экстракция ароматических сульфокислот бинарными смесями растворителей <i>П. Т. Суханов, Я. И. Кореньман, А. С. Губин</i>	548
Кинетика ионного обмена на неорганическом катионите со структурой типа литий-марганцевой шпинели <i>А. С. Кольишкин, Е. В. Саенко, О. В. Нагорный, В. В. Вольхин</i>	552
ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ	
Фотопроцессы в возбужденном электронном состоянии молекул 1-нафтола и их анионов <i>Ю. П. Морозова, О. М. Жаркова, В. Я. Артюхов</i>	557

ПРОЧЕЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Влияние температуры на устойчивость и стехиометрический состав ионных ассоциатов катиона пинацианола

С. А. Шаповалов

565

Вычисление статистической суммы осциллятора Морзе.
Кумулянтное приближение

М. Л. Стрекалов

571

ХРОНИКА

Памяти В.В. Громова (1931–2004 гг.)

575

Contents

Vol. 79, No. 3, 2005

Simultaneous English language translation of the journal is available from Pleiades Publishing, Inc. *Russian Journal of Physical Chemistry* ISSN 0036-0244.

ON THE 75TH ANNIVERSARY OF THE JOURNAL

Calculation of Changes in the Thermodynamic Functions of Mixing for the Separation of the Components of a Mixture in a Craig Cascade

V. P. Chizhkov and V. N. Boitsov 391

The Participation of Preliminarily Adsorbed Hydrogen Atoms in Reaction Chain Propagation in the Combustion of Deuterium

V. V. Azatyan, N. M. Rubtsov, G. I. Tsvetkov, and V. I. Chernysh 397

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Synthesis and Reduction of Solid Solutions with Spinel Structures in the System $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{--Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$

M. A. Zinovik and E. V. Zinovik 403

Concentration Phase Transitions in Natural Zeolite Chabazite

S. P. Gabuda, S. G. Kozlova, and A. G. Lundin 412

Saturated Vapor Pressure and the Meltability Diagram of $\text{CoBr}_2\text{--MnBr}_2$ Alloys

V. E. Kritskii, B. P. Burylev, L. P. Moisev, and E. B. Kritskaya 418

The Enthalpies of Mixing in Ge–Ni–Al Alloys

V. S. Sudavtsova, N. V. Kotova, T. N. Zinevich, and V. N. Dubina 422

The Thermochemical Characteristics of Phosphoric Acid Derivatives: An Empirical Approach

E. V. Sagadeev and Yu. G. Safina 427

The Partial Thermodynamic Functions of Hydrogen in Hydrated Complex Vanadium(V)–Titanium(IV) Oxides

V. L. Volkov and G. S. Zakharova 433

An Equation of State for a Two-Dimensional Fluid over the Entire Density Range

A. I. Rusanov 439

The Thermodynamic Characteristics of the Stepwise Dissociation of Ethylenedithiodiacetic Acid

V. P. Vasil'ev, L. A. Kochergina, D. V. Krutov, and O. N. Krutova 445

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Texture and Structure of Cobalt Catalysts of the Fischer–Tropsch Synthesis

Kim En Khva, E. V. Lifanov, L. N. Belonogova, E. E. Rakovskaya, A. V. Toropova, S. A. Skornikova, O. A. Kolotygin, and F. K. Shmidt 450

The Thermal Decomposition of Titanium Tetralkylamides

A. K. Baev and V. E. Mikhailov 455

Selective Biomimetic Oxidation of Ethanol by Hydrogen Peroxide on Immobilized Ironporphyrin Catalysts

L. Gasanova, Ch. Mustafaeva, I. Nagieva, A. Abbasov, A. Magerramov, J. Ternier, and T. Nagiev 462

Homogeneous Catalytic Oxidation of Vanillin in Ethanolic–Aqueous–Alkaline Media

K. G. Bogolitsyn, N. R. Popova, A. N. Pryakhin, V. V. Lunin, and A. E. Kosheleva 469

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Enthalpy Parameters of Component Interactions and Hydrophobic Effects in Aqueous Solutions of Alcohols

V. P. Korolev 475

Ionization Constants of Comenic Acid in Aqueous Electrolyte Solutions, Salt Effects, and Complexation Models

A. V. Agafonov, A. M. Udalova, and E. P. Grishina 484

Hydrodynamic Size of Complexes of Holmium and Dysprosium with Schiff Bases and Various Counterions in Solutions

P. N. Lavrenko, N. P. Evlampieva, V. P. Barabanov, and Yu. G. Galyametdinov 489

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

The Structure and Properties of Langmuir Films of Amphiphilic Nile Red

V. I. Alekseeva, A. M. Zikirina, N. Kh. Ibraev, L. E. Marinina, and L. P. Savvina 497

Reorganization Energy Calculations for Electron Transfer Reactions

I. V. Leont'ev and M. V. Bazilevskii 501

Anharmonic Resonances in the Vibrational Spectra of Pyridazine

K. V. Berezin, V. V. Nechaev, and P. M. El'kin 508

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Role of Hydrophobic Interactions in the Adsorption of Cholic Acids at Silicas

L. A. Belyakova, A. M. Varvarin, L. N. Besarab, N. N. Vlasova, and L. P. Golovkova 518

Influence of the Mode of Disintegration of Sulfite Cellulose on the Heat of its Solvation with Water

A. N. Prusov, M. V. Radugin, T. N. Lebedeva, and A. G. Zakharov 523

Equilibrium States of a Negative Molecular Ion near the Surface of a Solid Dielectric

D. I. Zhukhovitskii 527

Conduction of Polymeric Ionites during the Sorption of Water

I. V. Ivanov 534

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Optimization of the Porous Structure of a Hydrophobic Matrix for Chromatomembrane Mass-Exchange Processes

O. V. Rodinkov, L. N. Moskvina, and E. A. Vas'kova 539

Permeability of Monolithic Capillary Columns in Gas Chromatography

A. A. Korolev, T. P. Popova, V. E. Shiryayeva, and A. A. Kurganov 543

Extraction of Aromatic Sulfonic Acids with Binary Mixtures of Solvents

P. T. Sukhanov, Ya. I. Korenman, and A. S. Gubin 548

Kinetics of Ion Exchange on an Inorganic Cationite with a Structure of Lithium-Manganese Spinel

A. S. Kolyshkin, E. V. Saenko, O. V. Nagornyi, and V. V. Vol'khin 552

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Photoprocesses Involving Excited States of the 1-Naphthol Molecule and Its Anion

Yu. P. Morozova, O. M. Zharkova, and V. Ya. Artyukhov 557

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Effect of the Temperature on the Stability and Stoichiometric Composition
of Ion Associates of the Pinacyanol Cation

S. A. Shapovalov

565

Calculation of Partition Function for a Morse Oscillator: Cumulant Approximation

M. L. Strekalov

571

CHRONICLE

Vladimir Vsevolodovich Gromov (1931–2004)

575

УДК 543.544

РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СМЕШЕНИЯ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ В КАСКАДЕ КРЭГА

© 2005 г. В. П. Чижков, В. Н. Бойцов

Российская академия наук

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 08.06.2004 г.

Проведен термодинамический анализ процесса разделения, осуществляемого в каскаде Крэга. Установлено соответствие между изменением функций смешения двухфазной системы и ценностью перерабатываемого в экстракционной системе материала. Дана термодинамическая интерпретация оптимальных условий разделения эквимольной бинарной смеси в экстракторе Крэга.

В общей теории разделения [1, 2] каскады, обладающие оптимальными свойствами, называют идеальными, а оптимальный процесс тонкого разделения бинарных смесей, по свойствам близких к совершенным (идеальным) растворам, характеризуют приращением ценности смеси, которое связывают с изменением энтропии при разделении смеси (приращением термодинамического потенциала разделения) и называют работой разделения. В [3] общая теория разделения была распространена на область жидкостной экстракции и установлено соответствие между изменением энергии Гиббса двухфазной системы и ценностью перерабатываемого материала. В термодинамике процессов разделения полезную роль играет метод функций смешения. Цель настоящей работы состоит в определении связи между изменением функций смешения экстракционной системы и приращением ценности смеси при симметричном разделении двух растворенных соединений методом Крэга.

РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ СМЕШЕНИЯ НА СТУПЕНИ ПИТАНИЯ КАСКАДА КРЭГА

Схема основного метода экстракции по Крэгу подробно описана в [4, 5]. При симметричном разделении исходной эквимольной бинарной смеси в количестве F молей и достаточно большом числе стадий (циклов t [4]) пики разделяемых соединений описываются функцией нормального распределения, имеют одинаковые ширину и высоту.

Термодинамический эффект разделения заключается в изменении (уменьшении) энтропии смешения системы [1, 2]. Рассмотрим изменение энтропии смешения на ступени питания каскада

Крэга при экстракции в условиях независимого распределения компонентов А и В между двумя фазами. Варианты изображения ступени питания каскада Крэга показаны на рис. 1. При использовании двух взаимонерастворимых экстрагентов С и D в количествах C_0 и D_0 молей обеспечивается на этой ступени осуществление элементарного акта разделения, характеризуемого равновесным коэффициентом разделения α , поэтому на ступени питания, содержащей $A_0 = A_{01} + A_{02}$ молей одного из разделяемых компонентов и $B_0 = B_{01} + B_{02}$ молей другого ($A_{01} = A_{02} = B_{01} = B_{02}$), получают два раствора, из которых можно выделить фракции, различающиеся содержанием разделяемых компонентов (A_1, B_1 молей – в одной фракции и A_2, B_2 молей – в другой).

Элементарный акт разделения будем характеризовать параметрами

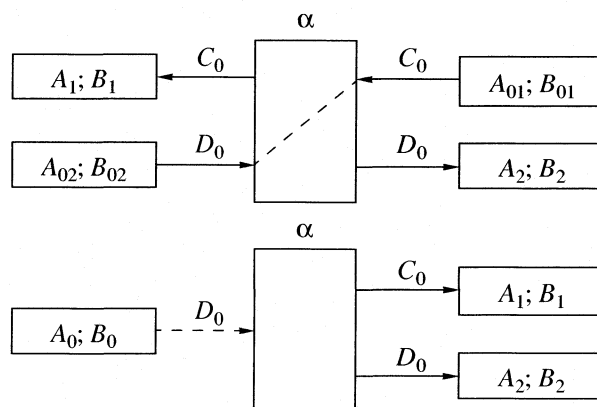


Рис. 1. Ступень питания каскада Крэга ($A_{01} = A_{02} = B_{01} = B_{02}$; $A_0 = A_{01} + A_{02}$; $B_0 = B_{01} + B_{02}$; $k_0 = 1$).

$$\alpha = \left(\frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} \right) / \left(\frac{1 - B_1/B_0}{1 - A_1/A_0} \right) = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2},$$

$$\beta = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}$$

и уравнениями

$$B_1/B_0 = (\alpha - \beta)/(\alpha - 1), \quad B_2/B_0 = (\beta - 1)/(\alpha - 1), \\ A_1/A_0 = (\alpha - \beta)/\beta(\alpha - 1), \quad A_2/A_0 = \alpha(\beta - 1)/\beta(\alpha - 1).$$

Представим, что разделяемая исходная смесь содержит некоторый воображаемый компонент О и для экстракционной системы справедливы также уравнения

$$K_O = (K_A K_B)^{1/2},$$

$$K_B/K_O = K_O/K_A = (K_B/K_A)^{1/2} = \alpha^{1/2}.$$

Здесь K_A и K_B – независимые константы распределения, определяемые уравнениями

$$K_A = (A_1/V_C)/(A_2/V_D), \quad K_B = (B_1/V_C)/(B_2/V_D),$$

где V_C и V_D – объемы фаз С и D на ступени. Для факторов экстракции соответственно имеем

$$(V_C/V_D)K_O = k_O = (V_C/V_D)(K_A K_B)^{1/2} = (k_A k_B)^{1/2},$$

где

$$k_B = B_1/B_2, \quad k_O = O_1/O_2, \quad k_A = A_1/A_2.$$

Тогда

$$B_1/B_0 = k_O \alpha^{1/2} / (1 + k_O \alpha^{1/2}), \quad B_2/B_0 = 1 / (1 + k_O \alpha^{1/2}),$$

$$A_1/A_0 = k_O / (\alpha^{1/2} + k_O), \quad A_2/A_0 = \alpha^{1/2} / (\alpha^{1/2} + k_O),$$

$$\alpha = k_B/k_A, \quad \beta = \alpha^{1/2}(\alpha^{1/2} + k_O) / (1 + k_O \alpha^{1/2}).$$

Согласно [6–8], разность энтропий смешения исходной смеси и выделенных после осуществления элементарного акта разделения фракций (см. рис. 1) для совершенных растворов может быть получена из уравнений

$$\Delta S_{\text{см}, \beta} = -R \left[A_0 \ln \frac{A_0}{A_0 + B_0} + B_0 \ln \frac{B_0}{A_0 + B_0} - \right. \\ \left. - B_1 \ln \frac{B_1}{A_1 + B_1} - A_1 \ln \frac{A_1}{A_1 + B_1} - B_2 \ln \frac{B_2}{A_2 + B_2} - \right. \\ \left. - A_2 \ln \frac{A_2}{A_2 + B_2} \right] = R \left[B_1 \ln \frac{B_1}{A_1 + B_1} + \right. \\ \left. + A_1 \ln \frac{A_1}{A_1 + B_1} + B_2 \ln \frac{B_2}{A_2 + B_2} + A_2 \ln \frac{A_2}{A_2 + B_2} - \right. \\ \left. - B_{01} \ln \frac{B_{01}}{A_{01} + B_{01}} - A_{01} \ln \frac{A_{01}}{A_{01} + B_{01}} - \right. \\ \left. - B_{02} \ln \frac{B_{02}}{A_{02} + B_{02}} - A_{02} \ln \frac{A_{02}}{A_{02} + B_{02}} \right] =$$

$$= R \left\{ B_0 \left[\frac{B_1}{B_0} \ln \frac{B_1/B_0}{\Theta} + \frac{B_2}{B_0} \ln \frac{B_2/B_0}{1 - \Theta} \right] + \right. \\ \left. + A_0 \left[\frac{A_1}{A_0} \ln \frac{A_1/A_0}{\Theta} + \frac{A_2}{A_0} \ln \frac{A_2/A_0}{1 - \Theta} \right] \right\},$$

где R – газовая постоянная и Θ – степень деления фракций, определяемая из уравнений

$$\Theta = (A_1 + B_1)/(A_0 + B_0), \quad 1 - \Theta = (A_2 + B_2)/(A_0 + B_0).$$

Как известно [4], при разделении компонентов бинарной смеси жидкостной экстракцией наилучшие результаты получают при объемном соотношении экстрагентов С и D, соответствующем симметричному разделению:

$$\lambda_{\text{опт}} = V_C/V_D = (1/K_A K_B)^{1/2}.$$

Оптимальному значению λ отвечают уравнения

$$k_O = (k_A k_B)^{1/2} = 1,$$

$$\beta = \alpha^{1/2},$$

$$B_1/B_0 = A_2/A_0 = \alpha^{1/2} / (\alpha^{1/2} + 1),$$

$$B_2/B_0 = A_1/A_0 = 1 / (\alpha^{1/2} + 1),$$

$$\Theta = 1 - \Theta = 0.5,$$

$$A_1 = B_2, \quad B_1 = A_2.$$

С учетом приведенных равенств получим уравнение

$$\Delta S_{\text{см}, \alpha} = (A_0 + B_0) R \left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \right. \\ \left. + \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\alpha^{1/2} + 1} \right],$$

которое справедливо для любых значений α ($1 \leq \alpha \leq \infty$). При $\alpha \rightarrow \infty$ и $A_0 = B_0 = 1$ имеем $\Delta S_{\text{см}, \alpha} \rightarrow 2R \ln 2$ [9, 10].

Полагая

$$\ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} = \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} - 1,$$

$$\ln \frac{\alpha^{1/2} + 1}{2} = \frac{\alpha^{1/2} + 1}{2} - 1,$$

найдем

$$\Delta S_{\text{см}, \alpha} = R \frac{A_0 + B_0}{4} \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}.$$

Под тонким подразумевают [1] разделение бинарных смесей, для которых $\alpha - 1 \ll 1$. Для ступени питания каскада тонкого разделения, работа-

ющего в условиях разделения эквимольной смеси ($A_0 = B_0$), когда выполняются равенства

$$\Theta = \frac{\alpha - \beta\beta + 1}{\alpha - 1} \frac{1}{2\beta} \cong \frac{k_0}{1 + k_0},$$

$$1 - \Theta = \frac{\beta - 1}{\alpha - 1} \frac{\alpha + \beta}{2\beta} \cong \frac{1}{1 + k_0},$$

получим ($1 \leq \beta \leq \alpha$)

$$\Delta S_{\text{см}, \beta} = R \frac{A_0 + B_0}{4} \frac{\alpha - \beta\beta - 1}{\beta} \frac{1}{\alpha - 1} \left(\frac{\beta - 1}{\beta + 1} + \frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta} \right) =$$

$$= R \frac{A_0 + B_0}{8} \frac{\alpha - \beta\beta - 1}{\beta} \frac{1}{\alpha - 1} \ln \alpha$$

или [11]

$$\Delta S_{\text{см}, \beta} = \frac{R}{4} \left\{ B_0 \left[\frac{B_1}{B_0} \ln \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} + \frac{B_2}{B_0} \ln \frac{B_2/B_0}{A_2/A_0} \right] + \right.$$

$$\left. + A_0 \left[\frac{A_1}{A_0} \ln \frac{A_1/A_0}{B_1/B_0} + \frac{A_2}{A_0} \ln \frac{A_2/A_0}{B_2/B_0} \right] \right\} =$$

$$= \frac{R}{4} \left[B_0 \left(\ln \beta - \frac{\beta - 1}{\alpha - 1} \ln \alpha \right) + A_0 \left(\frac{\alpha\beta - 1}{\beta\alpha - 1} \ln \alpha - \ln \beta \right) \right] =$$

$$= R \frac{A_0 + B_0}{8} \frac{\alpha - \beta\beta - 1}{\beta} \frac{1}{\alpha - 1} \ln \alpha.$$

Производная $d(\Delta S_{\text{см}, \beta})/d\beta$ при приравнивании ее к нулю приводит к оптимальному значению $\beta = \alpha^{1/2}$. Этому значению β соответствует максимальное значение $\Delta S_{\text{см}, \beta} = \Delta S_{\text{см}, \alpha}$. Наибольшая работа, которую можно получить при обратимом разделении смеси [12], следует из уравнения

$$W_T = T \Delta S_{\text{см}, \alpha},$$

где T – абсолютная температура.

РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ИЗОБАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ СМЕШЕНИЯ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ

Расчет изменения изобарных потенциалов смешения на ступенях каскада Крэга, обусловленного изменением состава растворов вследствие разделения смеси, будем проводить согласно [3, 13] с использованием рис. 2. Для любой ступени r каскада принимается равенство $O_1/O_2 = C_0/D_0$ (т.е.

$$K_0^* = (O_1/C_0)/(O_2/D_0) = (K_A^* K_B^*)^{1/2} =$$

$$= \left[\left(\frac{A_1}{C_0} / \frac{A_2}{D_0} \right) \left(\frac{B_1}{C_0} / \frac{B_2}{D_0} \right) \right]^{1/2} = 1)$$

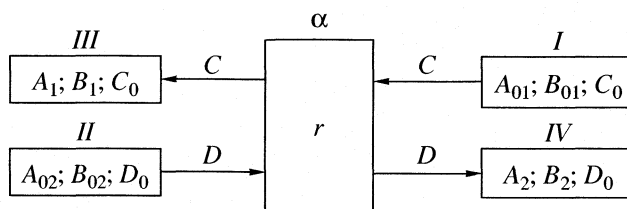


Рис. 2. Ступень r каскада Крэга ($A_{01} = A_{02} = A_0/2$; $B_{01} = B_{02} = B_0/2$; $A_0 = A_{01} + A_{02}$; $B_0 = B_{01} + B_{02}$; $k_0 = 1$).

и (по данным [3, 13]) справедливы уравнения

$$k_0 = C_0/D_0 = O_1/O_2 = B_{01}/B_{02} = A_{01}/A_{02} =$$

$$= (A_{01} + B_{01})/(A_{02} + B_{02}),$$

$$A_{01}/(A_{01} + B_{01}) = A_{02}/(A_{02} + B_{02}) = A_0/(A_0 + B_0),$$

$$B_{01}/(A_{01} + B_{01}) = B_{02}/(A_{02} + B_{02}) = B_0/(A_0 + B_0),$$

$$C_0/(C_0 + D_0) = B_{01}/B_0 = A_{01}/A_0 =$$

$$= (A_{01} + B_{01})/(A_0 + B_0) = k_0/(1 + k_0),$$

$$D_0/(C_0 + D_0) = B_{02}/B_0 = A_{02}/A_0 =$$

$$= (A_{02} + B_{02})/(A_0 + B_0) = 1/(1 + k_0),$$

$$B_{01}/(A_{01} + B_{01} + C_0) = B_{02}/(A_{02} + B_{02} + D_0),$$

$$A_{01}/(A_{01} + B_{01} + C_0) = A_{02}/(A_{02} + B_{02} + D_0).$$

Объемы фаз V_C и V_D , количества экстрагентов C_0 и D_0 , значения α , β , k_0 , K и K^* одинаковы для любой ступени каскада. Для ступени питания $A_0 = B_0 = F/2$. Значения A_0 и B_0 для других ступеней каскада Крэга можно рассчитать по данным [14]. Приведенные в первом разделе уравнения, определяющие элементарный эффект разделения и константы распределения компонентов А и В между фазами, справедливы для любой ступени экстрактора Крэга.

Согласно [6] и в соответствии с рис. 2, изобарный потенциал A_{01} молей жидкости А, B_{01} молей жидкости В и C_0 молей экстрагента С до смешения равен

$$G_{\text{нач}}^I = A_{01}\mu_A^{0C} + B_{01}\mu_B^{0C} + C_0\mu_C^{0C},$$

где $\mu_i^{0C}(P, T)$ – химические потенциалы для чистых А, В и С [10, 15]. После смешения жидкостей и образования совершенного раствора энергия Гиббса раствора определяется из уравнения

$$G_{\text{кон}}^I = A_{01}\mu_A^C + B_{01}\mu_B^C + C_0\mu_C^C,$$

где химические потенциалы компонентов, выраженные через их молярные доли, даются [15] уравнениями

$$\mu_A^C = \mu_A^{0C} + RT \ln[A_{01}/(A_{01} + B_{01} + C_0)],$$

$$\mu_B^C = \mu_B^{0C} + RT \ln[B_{01}/(A_{01} + B_{01} + C_0)],$$

$$\mu_C^C = \mu_C^{0C} + RT \ln[C_0/(A_{01} + B_{01} + C_0)].$$

Таким образом, изобарный потенциал смешения равен

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{см}}^I &= G_{\text{кон}}^I - G_{\text{нач}}^I = \\ &= RT\{A_{01} \ln[A_{01}/(A_{01} + B_{01} + C_0)] + \\ &+ B_{01} \ln[B_{01}/(A_{01} + B_{01} + C_0)] + \\ &+ C_0 \ln[C_0/(A_{01} + B_{01} + C_0)]\}, \end{aligned}$$

а энтропия смешения жидкостей с образованием совершенного раствора следует из уравнения

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{см}}^I &= -R\{A_{01} \ln[A_{01}/(A_{01} + B_{01} + C_0)] + \\ &+ B_{01} \ln[B_{01}/(A_{01} + B_{01} + C_0)] + \\ &+ C_0 \ln[C_0/(A_{01} + B_{01} + C_0)]\}. \end{aligned}$$

В жидкостной экстракции мы имеем дело с разбавленными растворами [4]. После смешения жидкостей и образования предельно разбавленного раствора [15] энергия Гиббса смеси определяется из уравнения

$$G_{\text{кон}}^I = A_{01}\mu_A^C + B_{01}\mu_B^C + C_0\mu_C^C,$$

где химические потенциалы компонентов, выраженные через их молярные доли, даются уравнениями Гиббса [15, 16]

$$\mu_A^C = \mu_A^{0C} + RT \ln(A_{01}/C_0),$$

$$\mu_B^C = \mu_B^{0C} + RT \ln(B_{01}/C_0),$$

$$\mu_C^C = \mu_C^{0C} + RT \ln\left[1/\left(1 + \frac{B_{01} + A_{01}}{C_0}\right)\right] =$$

$$= \mu_C^{0C} - [RT(B_{01} + A_{01})/C_0].$$

Таким образом, изобарный потенциал смешения равен

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{см}}^I &= A_{01}(\mu_A^{0C} - \mu_A^{0C}) + B_{01}(\mu_B^{0C} - \mu_B^{0C}) - T\Delta S_{\text{см}}^I = \\ &= A_{01}\mu_A^{\text{EC}} + B_{01}\mu_B^{\text{EC}} - T\Delta S_{\text{см}}^I, \end{aligned}$$

где μ_A^{EC} и μ_B^{EC} – избыточные химические потенциалы [15, 17], $\Delta S_{\text{см}}^I$ – энтропия смешения совершенного раствора того же состава, что и предельно разбавленный раствор [18]. Она определяется из уравнения

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{см}}^I &= -R[A_{01} \ln(A_{01}/C_0) + B_{01} \ln(B_{01}/C_0) - \\ &- (B_{01} + A_{01})]. \end{aligned}$$

Аналогичные уравнения для растворов II, III и IV имеют вид:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{см}}^{\text{II}} &= A_{02}(\mu_A^{0D} - \mu_A^{0D}) + B_{02}(\mu_B^{0D} - \mu_B^{0D}) + \\ &+ RT[A_{02} \ln(A_{02}/D_0) + B_{02} \ln(B_{02}/D_0) - \\ &- (A_{02} + B_{02})] = A_{02}\mu_A^{\text{ED}} + B_{02}\mu_B^{\text{ED}} - T\Delta S_{\text{см}}^{\text{II}}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{см}}^{\text{III}} &= A_1(\mu_A^{0C} - \mu_A^{0C}) + B_1(\mu_B^{0C} - \mu_B^{0C}) + \\ &+ RT[A_1 \ln(A_1/C_0) + B_1 \ln(B_1/C_0) - \\ &- (A_1 + B_1)] = A_1\mu_A^{\text{EC}} + B_1\mu_B^{\text{EC}} - T\Delta S_{\text{см}}^{\text{III}}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{см}}^{\text{IV}} &= A_2(\mu_A^{0D} - \mu_A^{0D}) + B_2(\mu_B^{0D} - \mu_B^{0D}) + \\ &+ RT[A_2 \ln(A_2/D_0) + B_2 \ln(B_2/D_0) - \\ &- (A_2 + B_2)] = A_2\mu_A^{\text{ED}} + B_2\mu_B^{\text{ED}} - T\Delta S_{\text{см}}^{\text{IV}}. \end{aligned}$$

С привлечением приведенных уравнений получим

$$\begin{aligned} (\Delta G_{\text{см}}^I + \Delta G_{\text{см}}^{\text{II}}) - (\Delta G_{\text{см}}^{\text{III}} + \Delta G_{\text{см}}^{\text{IV}}) &= \\ = \Delta n_A(\mu_A^{\text{EC}} - \mu_A^{\text{ED}}) + \Delta n_B(\mu_B^{\text{ED}} - \mu_B^{\text{EC}}) - \\ - T[(\Delta S_{\text{см}}^I + \Delta S_{\text{см}}^{\text{II}}) - (\Delta S_{\text{см}}^{\text{III}} + \Delta S_{\text{см}}^{\text{IV}})], \end{aligned}$$

где

$$\Delta n_B = B_1 - B_{01} = B_{02} - B_2 = B_0\left(\frac{\alpha - \beta}{\alpha - 1} - \frac{k_0}{1 + k_0}\right),$$

$$\Delta n_A = A_2 - A_{02} = A_{01} - A_1 =$$

$$= A_0\left(\frac{\alpha\beta - 1}{\beta\alpha - 1} - \frac{k_0}{1 + k_0}\right)$$

и (согласно [3, 13])

$$\begin{aligned} (\Delta S_{\text{см}}^I + \Delta S_{\text{см}}^{\text{II}}) - (\Delta S_{\text{см}}^{\text{III}} + \Delta S_{\text{см}}^{\text{IV}}) &= \\ = R[A_1 \ln(A_1/C_0) + B_1 \ln(B_1/C_0) + A_2 \ln(A_2/D_0) + \\ &+ B_2 \ln(B_2/D_0) - A_{01} \ln(A_{01}/C_0) - B_{01} \ln(B_{01}/C_0) - \\ &- A_{02} \ln(A_{02}/D_0) - B_{02} \ln(B_{02}/D_0)] = \\ = R\left\{B_0\left[\frac{B_1}{B_0} \ln \frac{B_1/B_0}{C_0/(C_0 + D_0)} + \frac{B_2}{B_0} \ln \frac{B_2/B_0}{D_0/(C_0 + D_0)}\right] + \right. \\ &\left. + A_0\left[\frac{A_1}{A_0} \ln \frac{A_1/A_0}{C_0/(C_0 + D_0)} + \frac{A_2}{A_0} \ln \frac{A_2/A_0}{D_0/(C_0 + D_0)}\right]\right\}. \end{aligned}$$

Принимая с учетом [17]

$$\mu_A^{EC} - \mu_A^{ED} = RT \ln \frac{A_2/D_0}{A_1/C_0} = -RT \ln K_A^*,$$

$$\mu_B^{ED} - \mu_B^{EC} = RT \ln \frac{B_1/C_0}{B_2/D_0} = RT \ln K_B^*,$$

получим

$$\begin{aligned} (\Delta G_{cm}^I + \Delta G_{cm}^{II}) - (\Delta G_{cm}^{III} + \Delta G_{cm}^{IV}) &= \\ &= \Delta n_B RT \ln K_B^* - \Delta n_A RT \ln K_A^* - \\ &- T[(\Delta S_{cm}^I + \Delta S_{cm}^{II}) - (\Delta S_{cm}^{III} + \Delta S_{cm}^{IV})]. \end{aligned}$$

Оптимальному значению λ_{opt} (см. выше) отвечают уравнения

$$C_0/D_0 = 1/(K_A^* K_B^*)^{1/2} = 1/K_O^* = \lambda_{opt}^* = 1,$$

$$k_O = \lambda_{opt} K_O = \lambda_{opt}^* K_O^* = (k_B k_A)^{1/2} = 1,$$

$$\beta = \alpha^{1/2},$$

$$B_1/B_0 = A_2/A_0 = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$B_2/B_0 = A_1/A_0 = 1/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$C_0/(C_0 + D_0) = D_0/(C_0 + D_0) = 0.5.$$

Отметим, что связь $\beta = \alpha^{1/2}$ – основное условие построения идеального каскада [1, 2].

С привлечением записанных соотношений и равенства $K_B^* = 1/K_A^* = \alpha^{1/2}$ получим уравнение:

$$\begin{aligned} (\Delta G_{cm}^I + \Delta G_{cm}^{II}) - (\Delta G_{cm}^{III} + \Delta G_{cm}^{IV}) &= \\ &= (\Delta n_A + \Delta n_B) RT \ln \alpha^{1/2} - T \Delta S_{cm, \alpha}. \end{aligned}$$

При $\beta = \alpha^{1/2}$ и $k_O = 1$ имеем

$$\Delta n_B = \frac{B_0 \alpha^{1/2} - 1}{2 \alpha^{1/2} + 1}, \quad \Delta n_A = \frac{A_0 \alpha^{1/2} - 1}{2 \alpha^{1/2} + 1}.$$

Следовательно

$$\begin{aligned} (\Delta G_{cm}^I + \Delta G_{cm}^{II}) - (\Delta G_{cm}^{III} + \Delta G_{cm}^{IV}) &= \\ &= RT \frac{A_0 + B_0 \alpha^{1/2} - 1}{2 \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} - T \Delta S_{cm, \alpha}, \end{aligned}$$

а, учитывая данные [7, 8, 14, 19], при значениях α , близких к единице, для любой стадии или цикла t разделения исходной эквимольной бинарной смеси найдем

$$\begin{aligned} [(\Delta G_{cm}^I + \Delta G_{cm}^{II}) - (\Delta G_{cm}^{III} + \Delta G_{cm}^{IV})]/F &= \frac{T \Delta S_{cm, \alpha}}{F} = \\ &= \frac{RT \alpha^{1/2} - 1}{4 \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = 2RT \frac{\mathcal{R}^2}{t}, \end{aligned}$$

где $\mathcal{R}$ – разрешение пиков распределения при разделении двух растворенных соединений методом Крэга [5, 19]. В [19] показано, что величина $\mathcal{R}^2/t$ достигает своего максимального значения в условиях симметричного разделения и является критерием оптимизации процесса разделения, осуществляемого в каскаде. Для каскада в целом получим

$$\begin{aligned} \sum [(\Delta G_{cm}^I + \Delta G_{cm}^{II}) - (\Delta G_{cm}^{III} + \Delta G_{cm}^{IV})] &= \\ &= T \Delta S_{cm, \alpha} t \cong Ft \frac{RT \alpha^{1/2} - 1}{4 \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = 2RTF \mathcal{R}^2 = \\ &= F \frac{N + 1}{2} \frac{RT \alpha^{1/2} - 1}{4 \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}, \end{aligned}$$

где N – число ступеней разделения в противоточном многоступенчатом каскаде с центральной подачей смеси [4, 20].

Полученные термодинамические уравнения устанавливают связь между изменением функций смешения двухфазной системы и приращением ценности смеси при симметричном разделении двух растворенных соединений методом Крэга. Отметим, что установленное в [21] сходство между хроматографией и методом Крэга позволяет распространить полученные результаты термодинамического анализа на область жидкостной хроматографии [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. чл.-корр. РАН В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. С. 72, 167.
3. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1672.
4. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. С. 404.
5. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. М.: Химия, 1978. С. 504, 531.
6. Даниэлс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978. С. 110.
7. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 531.
8. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 9. С. 1708.
9. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. шк., 1974. С. 83.
10. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шнильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. С. 36, 153, 227.
11. Чижков В.П., Стерхов Н.В., Шехтман Г.И. и др. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 8. С. 1904.

12. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Там же. 2004. Т. 78. В печати.
13. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2002. Т. 76. № 10. С. 1818.
14. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2003. Т. 77. № 7. С. 1292.
15. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. и др. Курс физической химии. М.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., 1963. С. 216.
16. Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1970. С. 358, 360.
17. Жидкостная колоночная хроматография / Под ред. З. Дейла, К. Мацека, Я. Янака. М.: Мир, 1978. С. 65.
18. Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., 1956. С. 222, 247, 286.
19. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1289.
20. Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П. // Там же. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729.
21. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 11. С. 2053.

УДК 541.121+541.124+126.127+541.128

УЧАСТИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО АДсорбированных атомов ВОДОРОДА В РАЗВИТИИ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕПЕЙ ГОРЕНИЯ ДЕЙТЕРИЯ

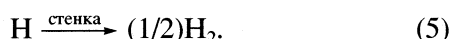
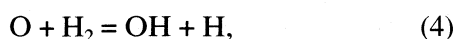
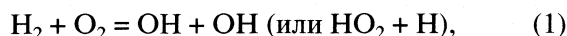
© 2005 г. В. В. Азатян, Н. М. Рубцов, Г. И. Цветков, В. И. Черныш

Российская академия наук, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, Московская область, Черноголовка

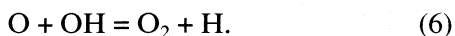
Поступила в редакцию 07.07.2004 г.

В пламени дейтерия с кислородом в реакторе, на поверхности которого предварительно адсорбировался атомарный водород, обнаружены H_2O_2 и H_2O в газовой фазе по их ИК-спектрам излучения. Показано, что образование этих соединений, так же как и наблюдаемое снижение первого предела самовоспламенения D_2 с O_2 под воздействием адсорбированных атомов H, вызваны гетерогенным развитием цепей, начальной стадией которого является регистрируемая в этих условиях реакция адсорбированного атомарного водорода с O_2 из газовой фазы. Рассмотрены также другие закономерности горения, вызванные участием адсорбированных активных промежуточных частиц в развитии цепей.

В работах [1–3] было выяснено, что известные из теории кинетические уравнения реакции горения водорода с кислородом, относящиеся к давлениям, близким к первому пределу воспламенения в кинетической области обрыва цепей [4], не способны описать протекание процесса во времени, даже в изотермических условиях. Эти уравнения получены на основе общепринятого до этого химического механизма процесса для указанных выше условий



В [2] было выяснено, например, что кинетические уравнения, полученные с использованием метода частичных квазистационарных концентраций [4] и использованные в [5] и в некоторых других работах, однозначно приводят к отрицательным концентрациям H_2 . Проведенный в [1, 2] анализ кинетической схемы процесса показал, что причиной такого расхождения с экспериментом является отсутствие в реакционной схеме стадии бимолекулярного нелинейного обрыва цепей



В работах [1, 2] также установлено, что рассчитанные с использованием ЭВМ на основе общепринятой до этого реакционной смеси, скорости реакции горения водорода в области первого предела воспламенения значительно меньше, чем полученные экспериментально в [5]. В эксперименте

работы [5] обрыв цепей протекал на стенках реактора, отводящих $\approx 90\%$ выделившегося тепла реакции в виде энергии гетерогенной рекомбинации атомов H. Кроме того, характерное время кондуктивного теплоотвода из реактора было в 3×10^3 раза меньше, чем характерное время реакции. Поэтому, в этих условиях процесс протекает практически изотермично, что позволило авторам [4, 5] при обработке экспериментальных данных использовать уравнения изотермических цепных процессов. За кинетикой реакции в [5] следили по падению давления реакционной смеси, вызванному уменьшением числа молей газа согласно стехиометрии. На рис. 1, взятом из [1], сопоставляются приведенные в работах [4, 5] экспериментальные кинетические кривые относительно

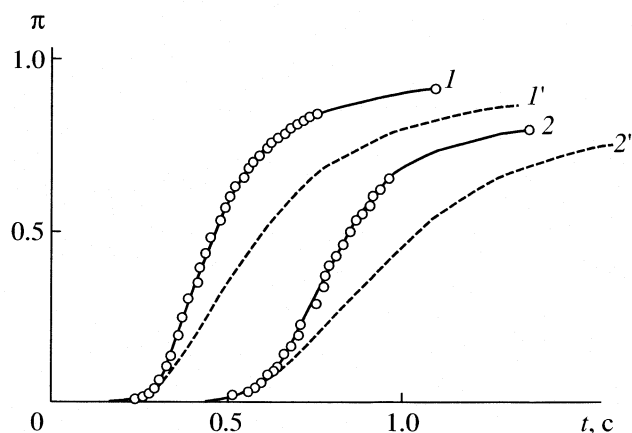


Рис. 1. Зависимости относительной величины падения давления ($\pi = 3\Delta p/p^\circ$) от времени при $p^\circ = 84.9$ (1, 1') и 50.4 Па (2, 2'). $T = 793$ К; 1, 2 – экспериментальные данные [5], 1', 2' – результаты расчетов [1, 2].

ного падения давления ($\pi = 3\Delta p/p^\circ$, где p° – начальное давление) с результатами расчета, проведенного авторами [1] на базе уточненного механизма горения водорода, учитывающего реакцию (6). В этих расчетах использованы хорошо известные, проверенные разными способами константы скорости гомогенных стадий (1)–(4) и (6). Константа же скорости гетерогенной реакции (4) определялась по известному из теории выражению

$$[O_2]_1 = 2k_2/k_4,$$

где $[O_2]_1$ – концентрация O_2 на первом пределе самовоспламенения (14.6 Па), измеренного в том же эксперименте, в котором изучалась кинетика процесса.

Как известно, кинетика цепного горения определяется в первую очередь конкуренцией разветвления и обрыва реакционных цепей. Поскольку константа скорости гетерогенного обрыва цепей в [5] определялась из величины первого предела самовоспламенения, то начальное соотношение величин констант скоростей разветвления и обрыва цепей, использованных в расчетах, количественно соответствуют эксперименту. Поэтому стало очевидным, что наблюдаемое в этом эксперименте более сильное самоускорение цепной реакции по сравнению с результатами проведенного в [1, 2] расчета вызвано возникновением в ходе горения такого фактора, который дополнительно ускоряет цепной процесс. Поскольку саморазогрев, способный ускорять реакцию, отсутствовал, то в [1, 2] был сделан вывод о том, что, в отличие от общепринятых до этого представлений, адсорбированные из газовой фазы атомы водорода (H_s) не только рекомбинируют, но частично участвуют также в развитии цепей в результате реакций:



Роль этих реакций зависит от свойств поверхности и должна резко возрасти в начавшемся горении, поскольку сильное увеличение концентрации атомарного водорода приводит к такому же резкому ускорению реакций (8) и (9), регенерирующих активные промежуточные частицы-носители цепей. Очевидно, что реакции (7)–(9) уменьшат эффективность обрыва цепей и ускорят горение в целом.

Поскольку горение водорода является фактически модельным разветвленно-цепным процессом, то вывод о гетерогенном развитии цепей относится также к другим реакциям этого класса. Авторами [1, 2] отмечено, что выяснение степени участия таких реакций в общем процессе имеет важное и общее значение для реакций, протекающих при участии свободных атомов и радикалов.

В работах [6, 7] прямыми опытами показано, что, действительно, атомарный водород, полученный путем термического распада H_2 , в значительной мере адсорбируется на поверхности при температурах горения водорода и углеводородов без последующей немедленной рекомбинации. Установлено также, что адсорбированные атомы водорода со значительной скоростью реагируют с введенным затем в реактор молекулярным кислородом при 730–900 К [6, 7]. Кроме того, с использованием ИК-спектроскопии, комбинированной с кинетическими методами непосредственно показано, что, в ходе цепного горения на поверхности появляются атомы H и радикалы OH, реакции которых с газофазными компонентами оказывают существенное и специфическое влияние на горение, во многом определяя закономерности цепного процесса и, в том числе, интенсифицируя горение [8, 9]. Обнаружены (например, [6–13]) также ряд кинетических закономерностей процессов цепного горения, которые невозможно объяснить в рамках традиционных представлений о гетерогенной рекомбинации как о единственной гетерогенной реакции носителей цепей. Учет же реакций (7)–(9) позволяет объяснить эти закономерности [13].

В настоящей работе приводятся результаты непосредственной регистрации газофазных продуктов реакций адсорбированных атомов H с компонентами реагирующей смеси D_2 с O_2 . С этой целью изучали спектры продуктов горения дейтерия с кислородом в реакторе, на стенках которого предварительно был адсорбирован атомарный водород.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводили на статической вакуумной установке, комбинированной с многоканальным оптическим спектральным анализатором OSA-500 [14]. Область спектральной чувствительности спектрометра 200–900 нм, разрешающая способность оптической системы 0.4 нм на канал. Кварцевый реактор диаметром 4 см и длиной 30 см нагревался в электрической печи, температура которой регулировалась с помощью датчика КВА-501 и терморегулятора с точностью ± 0.5 К. Реактор снабжался съемными кварцевыми окнами на торцах. Изучались воспламенение и горение стехиометрической смеси водорода с кислородом и смесей дейтерия с кислородом с разным начальным соотношением концентраций D_2 и O_2 . Регистрировали спектры излучения пламени. С этой целью излучение фокусировали через коллиматор (флюорит, фокусное расстояние 7 см) на входной щели оптического прибора. Требуемое количество накоплений спектра записывали в память компьютера OSA-500 (одно накопление на 500 каналах производится за 32 мс). Реакционная система обеспечивала такое число накоплений сигнала

ла, при котором отношение интенсивностей сигнал/шум превышало 25. Использование функций сложения и умножения спектров позволяло надежно регистрировать линии излучения в заданной спектральной области. Атомарный водород получали с помощью индуктивного разряда генератора ППДЛ-1 в струе смеси 3% H_2 с аргоном. Использовали регулятор расхода газов РРГ-1.

В разных опытах поверхность кварцевого реактора покрывали оксидом магния или промывали плавиковой кислотой. Для изучения роли адсорбированного атомарного водорода струю атомов H с аргоном из зоны разряда пропускали через реактор в течение 5 мин. После чего реактор откачивали и напускали стехиометрическую смесь дейтерия с кислородом. Измеряли первый предел самовоспламенения этой смеси и изучали кинетику горения. За кинетикой следили по интенсивности хемиллюминесценции.

С использованием монохроматора МДР-3 и ФЭУ-62 (полоса спектральной чувствительности 600–1300 нм) регистрировали полосы излучения, относящиеся к комбинированным колебательным переходам молекул H_2O (823 нм) и H_2O_2 (852 нм) [15]. Регистрировали также излучение электронно-возбужденных радикалов $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ на длине волны 306.4 нм с использованием интерференционного светофильтра ($\Delta\lambda = 25$ нм) и ФЭУ-71 (область спектральной чувствительности 200–600 нм). Сигналы с ФЭУ подавали на вход синхронизации на каждый из лучей двухлучевого осциллографа С9-8, включенного в опережающем режиме.

Давление измеряли газоразрядным манометром ВДГ-1 и термопарно-ионизационным манометром ВИТ-2. После каждого опыта реактор откачивали до 5×10^2 Па с помощью форвакуумного насоса ЗНВР-1Д и паромасляного насоса Н-01. Использовали водород и дейтерий марки “х.ч.”. Давление смеси и температуру варьировали в интервалах 0.66–10 кПа и 700–900 К соответственно. Нижний предел измеряли методом напуска [5, 6, 9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При воспламенении H_2 с O_2 в области второго предела самовоспламенения ($p = 4.5\text{--}6.5$ кПа) во всем исследованном интервале температур на длине волны 823 нм регистрировали комбинированную полосу H_2O и на длине волны 852 нм полосу (рис. 2), относящуюся, как было указано выше, к пероксиду водорода [15].

Специальными измерениями было показано, что время достижения максимальной интенсивности излучения OH радикалов совпадает с временем достижения максимума H_2O_2 и с временем максимальной скорости роста интенсивности хемиллюминесценции H_2O . Тот факт, что максимумы излучения при 823 и 852 нм разнесены во времени,

является независимым показателем различной химической природы их источников. На это указывает также то, что в спектре излучения воды практически отсутствуют линии в области 852 [16]. Совпадение времени максимума интенсивности при 852 нм со временем максимального наклона интенсивности при 823 нм показывает, что компонент, излучающий при 852 нм, предшествует воде и является промежуточным веществом. Все это находится в хорошем согласии с выводом работы [15] о пероксиде водорода в качестве источника излучения при 852 нм.

Было обнаружено, что предварительная адсорбция атомарного водорода на поверхности реактора, покрытой MgO , заметно (на 15–20%) снижает первый предел воспламенения, в хорошем согласии с данными работы [17]. В общем случае такое влияние адсорбированного атомарного водорода может быть результатом как уменьшения эффективности захвата атомов поверхностью с частичным насыщением вакантных центров адсорбции, так и следствием реакций (7)–(9) гетерогенного развития цепей, приводящих к уменьшению эффективной скорости гетерогенной гибели атомов H . Но поскольку над оксидом магния гетерогенный обрыв цепей протекает в диффузионной области, т.е. лимитирован диффузией атомов D к поверхности, то объяснить наблюдаемое снижение первого предела уменьшением вероятности адсорбции атомарного водорода невозможно. Объяснить снижение первого предела просто десорбцией атомов водорода тоже невозможно, поскольку такая десорбция представляет собой зарождение цепей. Хорошо известно (см. например, [5, 13]), что в силу функциональной роли реакции спонтанного зарождения цепей ее ускорение само по себе не может приводить к снижению первого предела. С учетом же результатов работ [6–9] и приведенных в настоящей статье, показывающих частичную регенерацию активных промежуточных частиц – носителей цепей в результате реакций адсорбированных атомов H с газофазными компонентами, снижение предела под влиянием адсорбированных атомов водорода получает объяснение. Таким образом, в диффузионной области гетерогенного обрыва цепей снижение первого предела обусловлено не уменьшением вероятности захвата активных частиц поверхностью, а протеканием реакций положительного взаимодействия цепей (8) и (9), следующих за реакцией (7).

Для непосредственного обнаружения продуктов гетерогенного развития цепей, являющихся причиной наблюдаемого влияния адсорбированных промежуточных частиц на развитие цепного горения, в настоящей работе изучался также спектр излучения пламени дейтерия с кислородом в реакторе, на поверхности которого предварительно адсорбировали атомарный водород. После адсорбции атомов H реактор тщательно

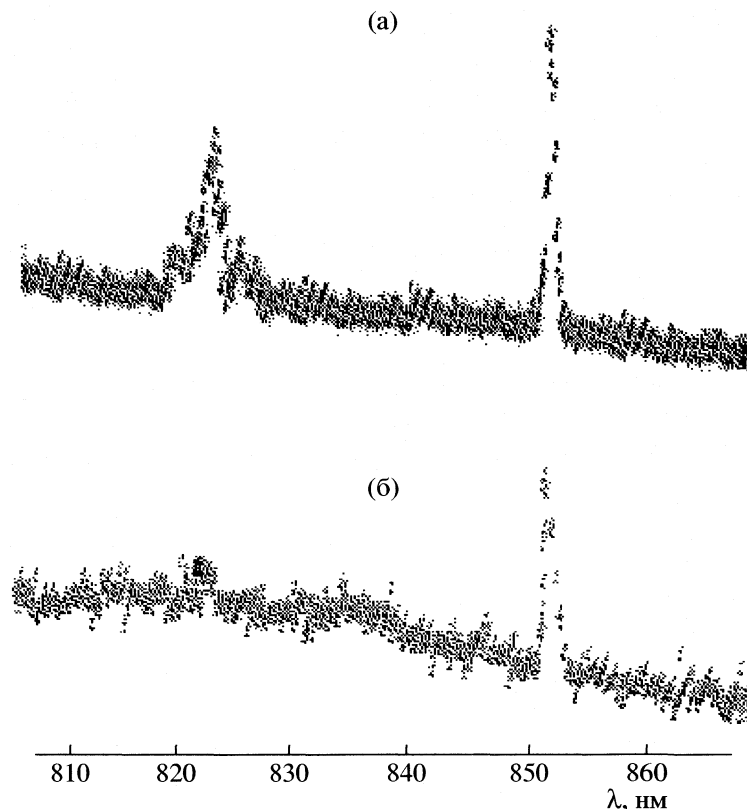


Рис. 2. Спектры самовоспламенения стехиометрических смесей: а – $\text{H}_2 + \text{O}_2$ ($p = 6.3$ кПа, $T = 700$ К, 40 сканирований, поверхность – кварц, входная щель – 0.02 мм), б – дейтерия с кислородом после обработки поверхности струей атомов водорода в течение 5 мин (сумма трех спектров из трех одинаковых опытов, умноженная на один из этих спектров; $p = 5.3$ кПа, $T = 800$ К, 40 сканирований на каждый спектр; поверхность – MgO; входная щель – 0.08 мм).

откачивали, затем из перепускного объема напускали смесь D_2 с O_2 и в ходе ее самовоспламенения записывали спектры излучения. При этом каждый раз в области длин волн 852 нм и 823 нм воспроизводимо регистрировали указанные выше спектры излучения H_2O_2 и H_2O . Типичный спектр приведен на рис. 2б. Не исключается некоторый вклад в излучение при 852 нм также радикалов HO_2 . Регистрировать полосы при 852 и 823 нм при воспламенении D_2 с O_2 без предварительной адсорбции атомарного водорода не удается.

При повторном воспламенении дейтерия, проведенном после откачки реактора, регистрировать эти полосы не удастся. Полосы излучения при 852 и 823 нм в пламени дейтерия не регистрируются также в том случае, если предварительно над адсорбированным водородом напускать молекулярный кислород. Такое действие O_2 находится в согласии с данными [6, 7, 9], а также настоящей работы (см. ниже), показывающими протекание со значительной скоростью реакции молекулярного кислорода с адсорбированным атомарным водородом. В результате этой гетерогенной реакции к моменту последующего напуска смеси D_2 с

O_2 и ее воспламенения поверхность фактически не содержит адсорбированных атомов водорода, что и является причиной отсутствия указанных газофазных водородсодержащих продуктов.

При напуске только молекулярного кислорода в реактор над адсорбированными атомами водорода, также как и в работах [6, 7, 9], наблюдается падение давления и, значит, концентрации O_2 , указывающее на протекание реакции с адсорбированными атомами H. Снижение давления вызвано частичной адсорбцией продуктов этой гетерогенной реакции, в том числе радикалов HO_2 , на поверхности реактора и, особенно, на поверхности холодных коммуникаций. В этих опытах, т.е. когда нет горения D_2 , регистрировать излучение в исследуемой нами области спектра не удается. Это указывает на то, что наблюдаемые полосы в спектре излучения пламени относятся к тем H_2O_2 и H_2O , в образовании которых участвуют активные промежуточные частицы, осуществляющие цепную реакцию горения. Таким образом, обнаруженные водородсодержащие соединения являются продуктами реакций именно гетерогенного развития цепей.

В части опытов в качестве источника атомарного водорода использовали пламя стехиометрической смеси H_2 с O_2 . В этих опытах также после откачки реактора и последующем воспламенении дейтерия с кислородом регистрировался спектр H_2O_2 . Однако интенсивность полосы заметно меньше, чем при получении водорода с помощью разряда.

Спектры H_2O_2 и H_2O при воспламенении D_2 с O_2 наблюдаются также в опытах, в которых атомарный водород предварительно адсорбировали на поверхности кварца, промытого плавиковой кислотой. Поскольку адсорбционная емкость кварца низка, то соответственно невелика также интенсивность спектра H_2O_2 , наблюдаемого при воспламенении дейтерия. В этих опытах с поверхностью для регистрации H_2O_2 требуется, по крайней мере, десятикратное проведение опытов для накопления спектра с использованием функции сложения и умножения спектров с целью получения сигнала с приемлемым отношением сигнал/шум.

Заметим, что наблюдаемый при горении D_2 пероксид водорода образуется не только в результате реакции (5) и последующих реакций радикалов HO_2 , но частично также по механизмам, начальными стадиями которых являются присоединение газофазного атомарного кислорода с адсорбированными атомами водорода с последующим выходом радикала OH в газовую фазу



и рекомбинация атомарного дейтерия с адсорбированным атомом водорода. Роль реакции (10) тем больше, чем беднее начальная смесь дейтерием.

В отличие от реакций (7)–(10), участие адсорбированного водорода в реакции горения дейтерия путем рекомбинации с атомами D и дальнейших реакций образованных молекул HD не является развитием цепей. Соответственно, эта гетерогенная рекомбинация не может принять участие в наблюдаемом снижении первого предела воспламенения. Обратим также внимание на то, что поскольку опыты по регистрации спектров H_2O_2 и H_2O проводились в основном при давлениях, близких ко второму пределу воспламенения, то вклад гетерогенной рекомбинации атомарного дейтерия с атомами H в образовании продуктов, содержащих легкий изотоп водорода, крайне невелик по сравнению с (7)–(9).

Приведенные выше данные по обнаружению газофазных продуктов реакций предварительно адсорбированных атомов H с газофазными компонентами находятся в хорошем согласии с результатами [7, 8] по регистрации с помощью ИК-спектроскопии атомов и атомных групп, адсорбированных в ходе цепного горения, и по обнаружению их активного участия в развитии реакционных цепей. Совершенно очевидно, что регистри-

руемые в настоящей работе газофазные продукты реакций предварительно адсорбированного атомарного водорода являются по существу индикаторами, показывающими, что при горении дейтерия протекает реакция адсорбированных атомов D , аналогичная стадии (7) с образованием радикалов DO_2 , которые затем вступают в реакции, аналогичные (8)–(10).

Дополнительное само ускорение реакции цепного горения является лишь одним из проявлений роли гетерогенного развития цепей [6, 13]. Следствием таких гетерогенных процессов являются также особые кинетические режимы изотермического горения, в которых пламя возникает и до конца горения остается локализованным у поверхности реактора даже в условиях гетерогенного обрыва реакционных цепей [10, 12]. В этой связи заметим, что утверждения некоторых авторов о согласии экспериментальных данных с результатами расчетов, проведенных ими без учета изменений свойств и функций поверхности в ходе горения, в том числе гетерогенного развития цепей, не соответствуют действительности. Например, как показала проведенная в [18] проверка, утверждение авторов статьи [19] о согласии результатов их расчетов, проведенных без учета гетерогенного развития цепей, с экспериментальными данными работы [20] противоречит фактам: расчеты работы [19] не описывают даже качественную картину описанных в [20] закономерностей. В [18] обращено внимание также на то, что в [19] точки, поставленные на графиках, вовсе не являются экспериментальными.

Гетерогенным развитием реакционных цепей и химическим модифицированием поверхности реактора активными промежуточными частицами горения вызваны также зависимость третьего предела воспламенения от химических свойств стенок реакционного сосуда и гистерезисы концентрационных пределов распространения пламени при атмосферном давлении [13, 21].

Работа выполнена при поддержке фонда по программе Президиума РАН “Фундаментальные основы энергетических реакций” и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32993).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов Н.Н., Азатян В.В. Горение и взрыв. Материалы III Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М.: Наука, 1972. С. 625.
2. Азатян В.В., Семенов Н.Н. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 17.
3. Семенов Н.Н., Азатян В.В. // Тез. докл. на III всесоюзном симпозиуме по горению. М., 1971. С. 258.
4. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.

5. Кармилова Л.В., Налбандян А.Б., Семенов Н.Н. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. С. 1193.
6. Азатян В.В. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1978.
7. Азатян В.В., Кислюк М.У., Третьяков И.И., Шавард А.А. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 583.
8. Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Кадушин А.А. и др. // Там же. 1986. Т. 27. С. 405.
9. Азатян В.В., Калканов В.А., Шавард А.А. и др. // Там же. 1987. Т. 28. С. 1290.
10. Азатян В.В., Айвазян Р.Г. // Там же. 1986. Т. 27. С. 1086.
11. Azatyan V.V., Aivazian R.G., Merzhanov A.G. // Mendeleev Communications. 1994. V. 2. P. 188.
12. Карпов В.П., Рубцов Н.М., Рыжков О.Т. и др. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 4. С. 73.
13. Азатян В.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 391.
14. Рубцов Н.М., Рыжков О.Т., Черныш В.И. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. С. 645.
15. Abid M., Wu J.S., Ronney P.D. et al. // Comb. Flame. 1999. V. 116. № 3. P. 348.
16. Schermaul R., Leruer R.C.M., Naunham D.A. et al. // J. Molecular Spectroscopy. 2001. V. 208. P. 43.
17. Арутюнян Г.А., Алиев Р.Г., Мартоян Г. А. и др. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 1592.
18. Азатян В.В. // Там же. 1981. Т. 22. С. 92.
19. Веденеев В.И., Гершензон Ю.М., Саркисов О.М. и др. // Там же. 1981. Т. 22. С. 86.
20. Александров Е.Н., Азатян В.В. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 6. С. 1355.
21. Навценя В.Ю. Дис. ... докт. техн. наук. М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2002.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 154.121/123

СИНТЕЗ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ В СИСТЕМЕ $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{--Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$

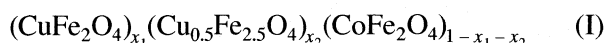
© 2005 г. М. А. Зиновик, Е. В. Зиновик

Кировоградский национальный технический университет

Поступила в редакцию 18.11.2002 г.

Построена диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{--Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ на воздухе, а также исследованы зависимости свойств от состава на температурных границах гомогенности шпинельных твердых растворов и кристаллохимические превращения при их восстановлении. Получено аналитическое выражение связи равновесного давления кислорода над растворами с составом и температурой на низкокислородной границе гомогенности, позволяющее проводить целенаправленный синтез однофазных растворов.

Твердые растворы



используют при разработке новых материалов для радиоэлектроники [1]. Однако исследованы они недостаточно. Так, отсутствуют для всего интервала концентраций полные данные по условиям синтеза, параметру решетки, а также по магнитному моменту и точке Кюри. Последние свойства определяют, в частности, такие эксплуатационные параметры, как полезный сигнал и его термостабильность [2]. С другой стороны, при комплексной переработке полиминерального сырья значительное количество извлекаемого металла может теряться за счет образования твердых растворов [3]. В этом случае требуются сведения по условиям их разложения, которые также можно извлечь из диаграммы фазовых равновесий и фазовых превращений при восстановлении растворов.

Получение недостающей информации – цель настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы готовили по керамической технологии [2]. Исходными материалами служили оксиды: Fe_2O_3 , CuO и CoO квалификации “ч.д.а.”. Методы определения магнитного момента (n) при 0 К и точки Кюри (T_K) не отличались от использованных в [2, 4, 5]. Фазовый и рентгеноструктурный анализы проводили на аппарате ДРОН-3 в CrK_α -излучении. Ошибка измерения параметра решетки (a) не превышала $\pm 0.001 \text{ \AA}$. Термогравиметрический анализ соответствовал приведенному в [6]. Восстановление порошкообразных образцов осуществляли влажным водородом в циркуляционной вакуумной установке; равновесное давление кислорода (p_{O_2}) измеряли методом ЭДС [7]. Зави-

симость $\lg p_{\text{O}_2}(1/T)$ и парциальную энтальпию растворения кислорода ($\overline{\Delta H_0}$) определяли на низкокислородной границе гомогенности растворов по методике, описанной нами в [8, 9].

На рис. 1 представлены равновесные температурные зависимости массы образцов составов: $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Точками отмечены температуры, при которых делали выдержки до длительного постоянства массы (равновесия). От 1073 К до температур, соответствующих точкам И, К, М, наблюдалось

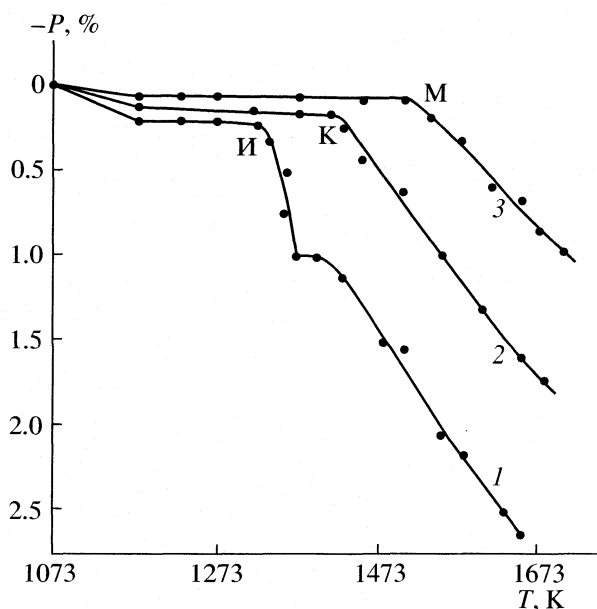


Рис. 1. Изменение массы образцов составов: $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (1), $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (2), $\text{Cu}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (3) при диссоциации в атмосфере воздуха. Точками отмечены температуры, при которых достигалось равновесие.

Таблица 1. Состав и свойства оксидов со структурой шпинели на температурных границах их гомогенности

Образец	T , К	Состав	a , Å	T_k , К	n , μ_B
Высокотемпературная граница					
1	1320	$Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_{3.968}$	8.392	704	2.80
2	1420	$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_{3.984}$	8.394	729	3.23
3	1510	$Cu_{0.3}Co_{0.7}Fe_2O_{3.990}$	8.395	745	3.50
4	1263	$CuFe_2O_{3.963}$	8.388	685	2.52
5	1423	$Cu_{0.75}Fe_{2.25}O_{3.983}$	8.403	650	3.73
6	1603	$Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	8.415	610	4.92
7	1740	$CoFe_2O_4$ [11]	8.397	766	3.90
8	1650	$(Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4)_{0.762}(CoFe_2O_4)_{0.238}$	8.407	649	4.66
9	1670	$(Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4)_{0.444}(CoFe_2O_4)_{0.556}$	8.405	548	4.31
10	1720	$(Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4)_{0.255}(CoFe_2O_4)_{0.745}$	8.400	730	4.18
Низкотемпературная граница					
11	1023	$CuFe_2O_4$	8.385	725	1.95
12	1513	$Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_{4.014}$	8.412	623	4.80
13	1325	$Cu_{0.75}Fe_{2.25}O_{4.008}$	8.397	675	3.37
14	1505	$(Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4 + \delta)_{0.762}(CoFe_2O_4 + \delta)_{0.238}$	8.407	665	4.53
15	1475	$(Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4 + \delta)_{0.444}(CoFe_2O_4 + \delta)_{0.556}$	8.400	712	4.23
16	1460	$(Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4 + \delta)_{0.255}(CoFe_2O_4 + \delta)_{0.745}$	8.394	745	4.03

Примечание. Содержание кислорода определено с ошибкой ± 0.002 . Значения T_k , a , n и температурная граница гомогенности (1740 К) образца 7 найдены экстраполяцией данных табл. 1 и рис. 4 для образцов 8–10 (ГДЕ). Для образцов 4–6 данные взяты из [6], а для 11–13 – [6, 10, 11], кроме T_k , a , n .

уменьшение массы образцов, но гомогенность сохранялась; следовательно, формировались дефектные растворы. Исходя из этого, а также предположения стехиометричности растворов при 1073 К ($p = 0$) были определены составы растворов в точках И, К, М (на высокотемпературной границе гомогенности). Количество кислоро-

Таблица 2. Фазовые равновесия и параметр решетки твердых растворов при восстановлении $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$

Стадия	$\Delta\eta$, %	Фазовые равновесия	a , Å
1	0–6.25	ш + $CuFeO_2$	8.402
2	6.25–7.6	ш + $CuFeO_2$	8.396
3	7.6–14.3	ш + $CuFeO_2$ + Cu	8.397
4	14.3–16.7	ш + Cu	8.395
5	16.7–37.5	ш + Cu + 3.ф.	8.395
6	37.5–100	3.ф. + Cu + $Co_z Fe_{1-z}$ + ш.(мало)	4.287
7	100	Cu + $Co_z Fe_{1-z}$	2.87

Обозначения: 3.ф. и ш – закисная и шпинельная фазы соответственно, a – параметр решетки раствора в конце стадии.

да m , потерянного при диссоциации, находили по формуле $m = 4P/l$, где P – уменьшение массы образцов, %; l – содержание в них кислорода, % ($l = 64 \times 10^2/M$, M – молярная масса раствора). Для стехиометрического состава $m = 4$. Результаты представлены в табл. 1 (образцы 1–3). Они близки к рассчитанным по правилу аддитивности из $CuFe_2O_{3.963}$ [10] и $CoFe_2O_4$ [11]. Такая же закономерность наблюдалась и для образцов 4–10, где $Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ имеет стехиометрический состав [10, 12, 13]. Это подтверждает корректность использованного подхода и позволяет считать, что нестехиометрия растворов (I) на высокотемпературной границе гомогенности обусловлена соединением $CuFe_2O_{3.963}$ и пропорциональна его содержанию.

Дальнейшее повышение температуры до 1373 К сопровождается диссоциацией образца 1, как и $CuFe_2O_4$ [6], с образованием фаз: шпинельной и $CuFeO_2$. При 1373 К $CuFeO_2$ претерпевает распад [14], поэтому выше 1373 К образцы состоят из шпинельной фазы и Cu_2O . Такой же фазовый состав имеют образцы 2 и 3, так как они начинают разлагаться при температурах выше 1373 К (рис. 1).

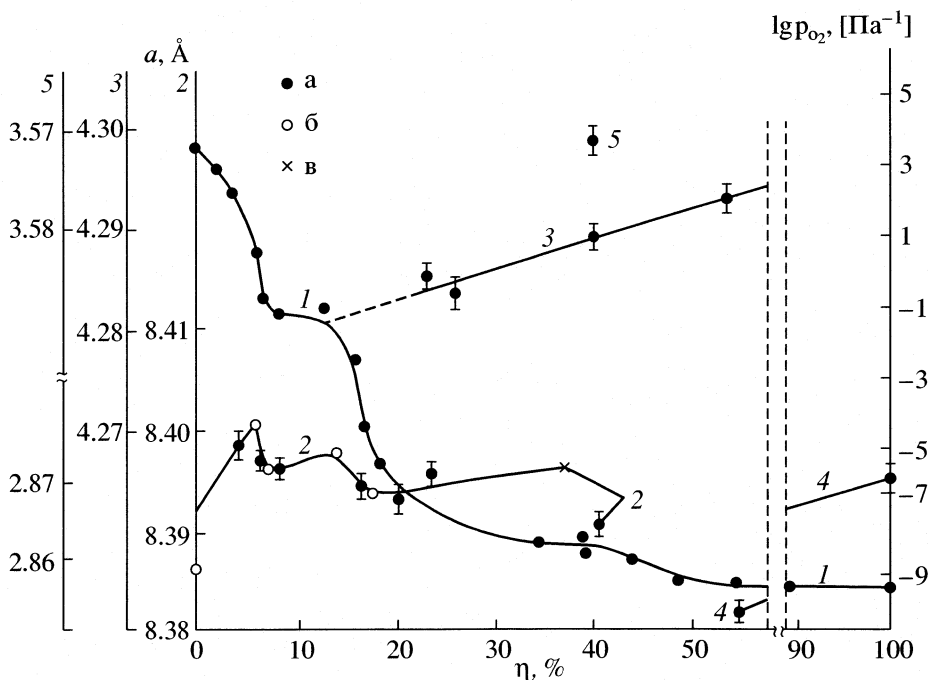


Рис. 2. Изменение равновесного давления кислорода (1), параметров кристаллической решетки шпинельной (2), закисной (3) и металлических фаз Me_α (4), Me_γ (5) в зависимости от степени восстановления $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ при 1273 К; а, б – наши данные (б – синтез на воздухе), в – [17].

В табл. 2 и на рис. 2 приведены результаты фазового анализа образцов, а также изменения равновесного давления кислорода и параметров кристаллической решетки твердых растворов в зависимости от степени восстановления (η , %) $Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ при 1273 К. За 100% принято полное удаление кислорода. Следовательно, количество отнятого кислорода $m = \eta/25$.

Рис. 3 иллюстрирует зависимость $\lg p_{O_2}(1/T)$ твердых растворов $Cu_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ при $x = 1, 0.8, 0.5, 0.2$; 0 на низкокислородной границе гомогенности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные рис. 1, табл. 1 и метод, описанный нами в [6, 12], позволяют найти высокотемпературную границу гомогенности растворов I – плоскость I'' – в'' – д'' (рис. 4). Зная состав растворов в точках 1–4, рис. 4, табл. 1, образцы 1–4, а также фазовые превращения (до 1373 К – шпинельный раствор + $CuFeO_2$, а выше – шпинель + Cu_2O) процесс диссоциации в зависимости от количества потерянного кислорода m можно выразить уравнением

$$[(CuFe_2O_{3.963})_x(CoFe_2O_4)_{1-x}] = (0.926 - m)/0.926[(CuFe_2O_{3.963})_{x_1}(Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4)_{x_2}(CoFe_2O_4)_{1-x_1-x_2}] + 1.5m/0.926[CuFeO_2] + 0.5m[O_2], \quad (1)$$

где $x_1 = (0.926x - 2m)/(0.926 - m)$, $x_2 = m/(0.926 - m)$.

Поскольку шпинельная фаза сосуществует с продуктом диссоциации – $CuFeO_2$, то она находится на низкокислородной (высокотемпературной) границе гомогенности. Фаза $CuFeO_2$ стабильна до 1373 К, поэтому уравнение (1) справедливо в интервале $0 \leq m \leq 0.236$ ($0 \leq \Delta P \leq 1.58$)¹ для $x = 1$ и

$0 \leq m \leq 0.115$ ($0 \leq \Delta P \leq 0.77$), для $x = 0.8$. Подставляя в (1) значения m при 1373 К из рис. 1 для $x = 0.8$ и из [6] для $x = 1$ находим составы растворов: $(CuFe_2O_{3.963})_{0.63}(Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4)_{0.14}(CoFe_2O_4)_{0.23}$ и $(CuFe_2O_{3.963})_{0.66}(Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4)_{0.34}$. Этим составам отвечают точки пересечения линий 2-г и 1-в с линией а–б (рис. 4). Линия а–б и соответствующая ей линия а'–б' отсекают области составов I–а–б и фазового равновесия III, в пределах которых применимо уравнение (1) (рис. 4).

¹ Значение ΔP меньше P (рис. 1) на величину, обусловившую дефектность раствора (0.25)

Твердые растворы остальной части концентрационного треугольника (рис. 4) начинают диссоции-

ровать при $T > 1373$ К с выделением фазы Cu_2O . Этот процесс описывается уравнением

$$[(\text{CuFe}_2\text{O}_{3.963})_x(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x}] = (1.1575 - 0.5m)/1.1575[(\text{CuFe}_2\text{O}_{3.963})_{x_1}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{x_2}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x_1-x_2}] + 0.75m/1.1575[\text{Cu}_2\text{O}] + 0.5m[\text{O}_2], \quad (2)$$

где $x_1 = (1.1575x - 2.5m)/(1.1575 - 0.5m)$, $x_2 = 2m/(1.1575 - 0.5m)$.

Подставляя в (1), (2) из рис. 1 и из [6] потерю массы образцов m при различных температурах, получаем зависимость состава шпинельной фазы от температуры (рис. 4, линии 1"–В", 2"–Г", 3"–Д", 4"–Е"), т.е. высокотемпературную границу гомогенности растворов в сечениях 1–В, 2–Г, 3–Д, 4–Е. Экстраполируя ее (эксперимент обработан по методу наименьших квадратов) на всю область растворов I (рис. 4), получаем зависимость этой границы (± 0.1) от состава

$$10^4/T = 7.97x_1 + 6.25x_2 + 5.8(1 - x_1 - x_2). \quad (3)$$

Для достоверности результатов параллельно использовали традиционный метод – фазовый анализ образцов, закаленных в воде от различных температур обжига. Найденные таким образом высокотемпературные границы гомогенности образцов различных составов на рис. 4 отмечены точками. Из рис. 4 видно удовлетворительное согласие результатов, полученных двумя методами.

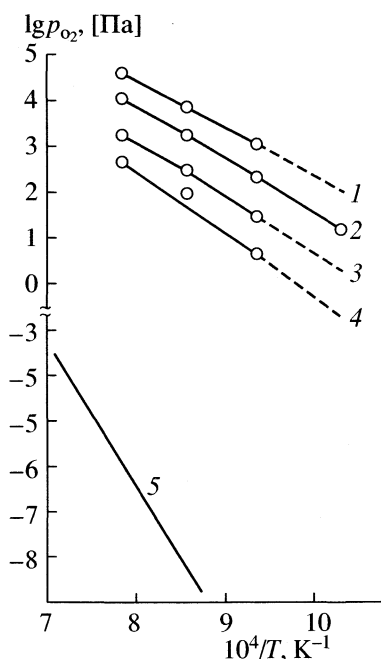


Рис. 3. Температурные зависимости равновесного давления кислорода над твердыми растворами на низкокислородной границе гомогенности в равновесии с CuFeO_2 : 1 – CuFe_2O_4 , 2 – $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, 3 – $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, 4 – $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, а также CoFe_2O_4 (5) в равновесии с закисной фазой [17].

Низкотемпературная граница (светлые точки) полностью найдена последним способом, так как ввиду неопределенности в содержании кислорода за счет возможности частичного перехода Co^{2+} в Co^{3+} на этой границе, термогравиметрический анализ использовался только для ориентировочного определения ее, чтобы сократить объем исследований.

Для системы CuFe_2O_4 – $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, как и в случае высокотемпературной границы, данные взяты из [6]. Содержание кислорода удалось определить в некоторых растворах только этой системы (табл. 1, образцы 11–16).

Для закаленных от температурных границ гомогенности образцов, составы которых на рис. 4 отмечены точками, исследованы: точка Кюри, параметр решетки и, магнитный момент. Значения $T_K \pm 5$ (К), $a \pm 0.003$ (Å), $n \pm 0.05$ от состава описываются уравнениями

$$a = 8.389x_1 + 8.414x_2 + 8.397(1 - x_1 - x_2), \quad (4)$$

$$T_K = 688x_1 + 613x_2 + 766(1 - x_1 - x_2), \quad (5)$$

$$n, \mu_B = 2.55x_1 + 4.90x_2 + 3.90(1 - x_1 - x_2) \quad (6)$$

для высокотемпературной границы области гомогенности растворов, а для низкотемпературной – уравнениями ($a \pm 0.005$, $T_K \pm 10$, $n \pm 0.1$)

$$a = 8.386x_1 + 8.412x_2 + 8.390(1 - x_1 - x_2), \quad (7)$$

$$T_K = 723x_1 + 623x_2 + 788(1 - x_1 - x_2), \quad (8)$$

$$n = 1.95x_1 + 4.80x_2 + 3.80(1 - x_1 - x_2). \quad (9)$$

В зависимости от состава и температуры (в пределах гомогенности) T_K изменяется от 613 до 788 К, а n от 1.95 до 4.9 μ_B . Следовательно, в пределах исследованной системы возможно получение материалов с широким диапазоном индукции, полезного сигнала и их термостабильности.

Характерные изгибы на зависимостях $p_{\text{O}_2}(\eta)$, $a(\eta)$, а также фазовые переходы (рис. 2, табл. 2) позволяют кристаллохимические превращения при восстановлении твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ разбить на шесть стадий. На первой стадии снижение p_{O_2} и рост a происходит вследствие обогащения раствора компонентом $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ и выделения фазы CuFeO_2 за счет восстановления соединения CuFe_2O_4 , имеющего большее значение p_{O_2} и меньшее значение a , по уравнению

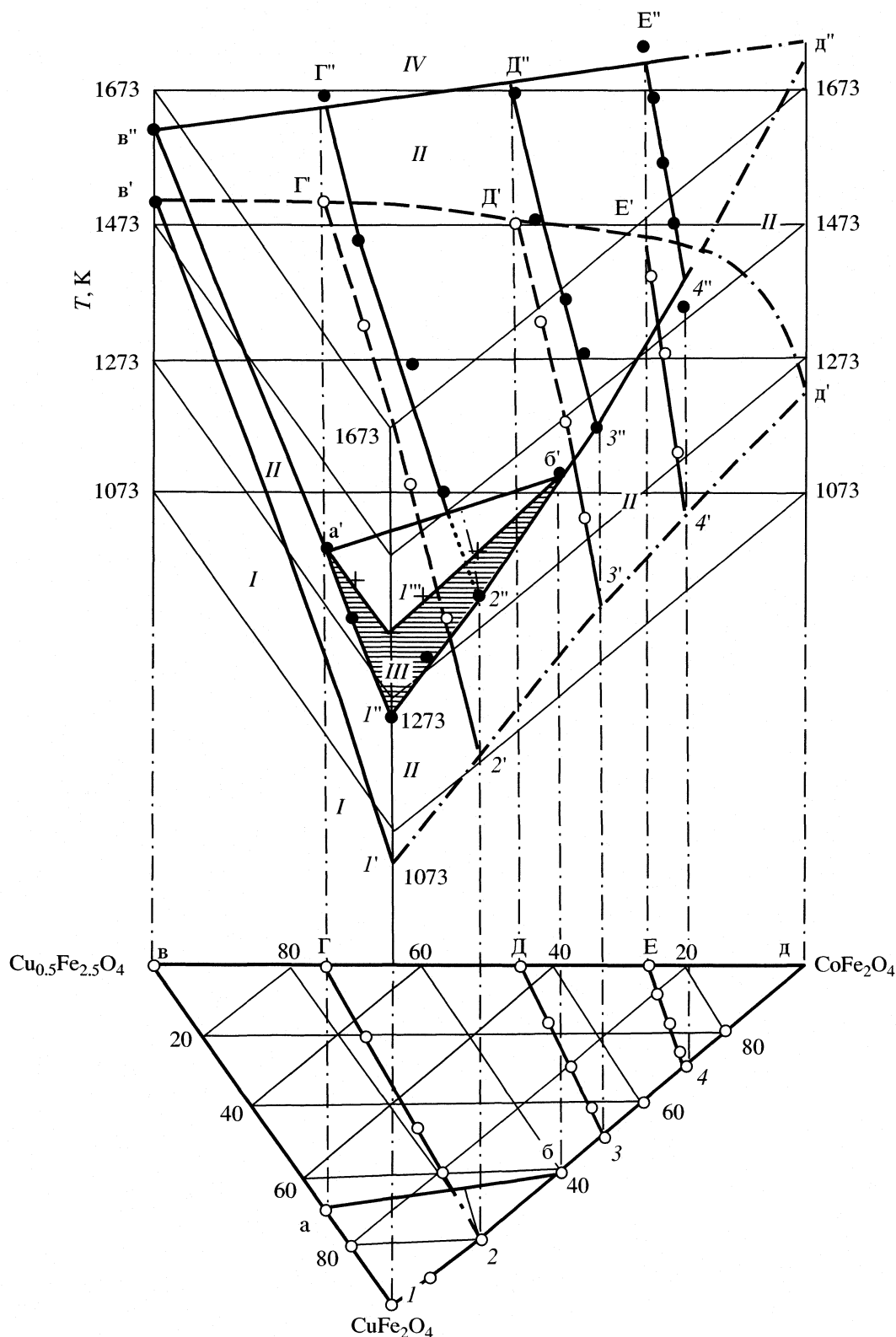
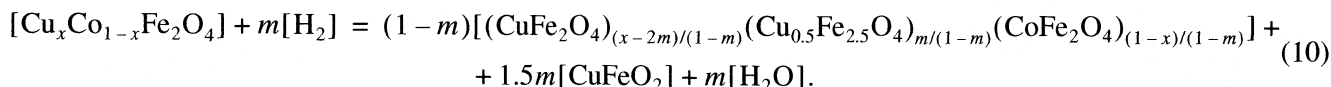


Рис. 4. Диаграмма фазового равновесия в атмосфере воздуха в системе CuFe_2O_4 - $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ - CoFe_2O_4 : I – шпинель + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, II – шпинель (светлые точки – низкотемпературная, темные – высокотемпературная границы области гомогенности), III – шпинель + CuFeO_2 , IV – шпинель + Cu_2O ; Γ – 1650, Δ – 1670, E – 1720 К (образцы 8–10 соответственно).

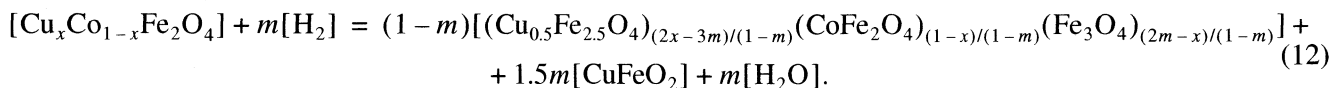


Конец этой стадии соответствует полному восстановлению CuFe_2O_4 , т.е. завершению перехода Cu^{2+} в Cu^+ . Согласно (10) для состава $x = 0.5$ это произойдет при $m = 0.25$; $\eta = 6.25\%$ и составе шпинельной фазы $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{1/3}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{2/3}$. Данное заключение подтверждается согласием рассчитанного по (4) значения a (8.403 Å) с экспериментальным (табл. 2). Уравнение (10) описывает также процесс восстановления состава с $x = 1$, изученного в [15]. Состав шпинельной фазы при восстановлении, а также зависимость $\lg p_{\text{O}_2}$ от состава изменяются по прямым АБ и А'Б' соответственно для $x = 0.5$ и A_1B_1 , $\text{A}'_1\text{B}'_1$ – для $x = 1$ (рис. 5). Зависимости $\lg p_{\text{O}_2}$ от x в системах $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{x_2} \cdot (\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x_2}$ в интервалах $0.2 \leq x_1 \leq 1$ и $0.3 \leq x_2 \leq 1$ также линейны. Тогда изме-

нение $\lg p_{\text{O}_2} \pm 0.2$, $[\text{Па}^{-1}]$ от состава в этих интервалах значений x_1 и x_2 для растворов $(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_{x_1}(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{x_2}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-x_1-x_2}$ можно выразить уравнением

$$\lg p_{\text{O}_2} = 4.6x_1 + 1.8x_2 + 1.8(1 - x_1 - x_2). \quad (11)$$

На второй стадии ($6.25 \leq \eta \leq 7.6\%$) снижение p_{O_2} и a (рис. 2) на основании [15] можно объяснить частичным переходом Fe^{3+} в Fe^{2+} за счет восстановления $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. В результате содержание $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ в растворе уменьшается, а оксида Fe_3O_4 , имеющего меньшее значение p_{O_2} и a , увеличивается. Растет при этом и количество фазы CuFeO_2 . Эти кристаллохимические превращения протекают в соответствии с уравнением



Концу второй стадии восстановления состава с $x = 0.5$ ($\eta = 7.6\%$ остановка в снижении p_{O_2} ; см. рис. 2) отвечает состав шпинельной фазы $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.126}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0.719}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.155}$ (рис. 5, точка В), а состава с $x = 1 - \text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ [15] (рис. 5, точка В₁). Рассчитанное по правилу аддитивности значение a (8.399 Å) хорошо согласуется с экспериментальным (табл. 2). Для Fe_3O_4 величина $a = 8.395$ Å [15–17], для $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - a = 8.397$ Å и для $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4 - a = 8.414$ Å (4).

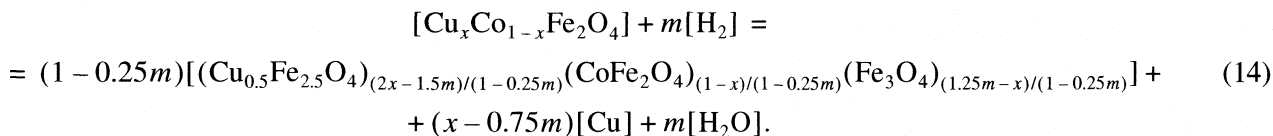
Третья стадия ($7.6 \leq \eta \leq 14.3\%$, $0.304 \leq m \leq 0.575$) характеризуется восстановлением фазы постоянного состава CuFeO_2 . Поскольку значения p_{O_2} в пределах погрешности измерений постоянно и диссоциация CuFeO_2 на медь и шпинель состава, отвечающего точке В, невозможна, то изменение шпинельной фазы при восстановлении может происходить только по линии составов с одинаковыми значениями p_{O_2} , равными p_{O_2} над CuFeO_2 (рис. 5 – линия МВГВ₁), которая оказалась близка к прямой МВ₁. Поэтому CuFeO_2 , как и в [15], восстанавливается до Cu и шпинели $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$. Последняя, растворяясь в шпинельной фазе, изменяет ее состав от В до Г ($\lg p_{\text{O}_2}$ от

В' до Г'). Так для состава с $x = 0.5$ согласно (12) в конце второй стадии количество CuFeO_2 равно 0.456 моль, что при восстановлении на третьей стадии по уравнению

$$0.456[\text{CuFeO}_2] + \Delta m[\text{H}_2] = \\ = (0.456 - 1.68\Delta m)[\text{CuFeO}_2] + \\ + 0.59\Delta m[\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4] + \\ + 1.59\Delta m[\text{Cu}] + \Delta m[\text{H}_2\text{O}] \quad (13)$$

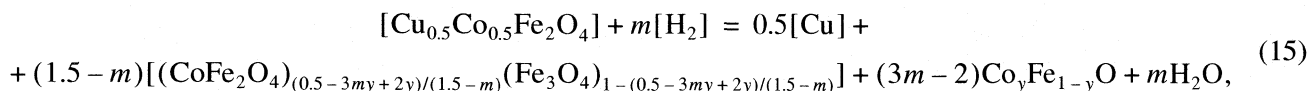
дает 0.16 для $\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ или 0.16 – для $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.3}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.7}$. Растворение последней в шпинели состава В образует в конце стадии ($\Delta m = 0.271$, $m = 0.304 + \Delta m = 0.575$, $\eta = 14.3\%$) шпинельную фазу состава Г – $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)_{0.159}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0.584}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.257}$. Рассчитанное значение a (8.399 Å) также согласуется с экспериментальным (табл. 2).

На четвертой стадии ($14.3 \leq \eta \leq 16.7$) наблюдается уменьшение значений p_{O_2} и a , связанное с восстановлением оставшегося в растворе $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ и изменением состава шпинельной фазы согласно уравнению



Для $x = 0.5$ и 1.0 стадия заканчивается при $\eta = 16.7\%$ и 33.3% . Составы шпинельной фазы и величина $\lg p_{\text{O}_2}$ изменяются по прямым ГД, Г'Д' и линиям В₁Е, В'₁Е' соответственно (рис. 5). Точке Д отвечает состав $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0.6}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.4}$ с $a = 8.395 \text{ \AA}$ (расчет – $8.396 \text{ \AA}$), а Е – Fe_3O_4 с величиной $a = 8.395 \text{ \AA}$ [15].

На пятой стадии ($16.7 \leq \eta \leq 37.5\%$), кроме шпинельной фазы и меди, оставшихся от предыдущей стадии, появляется закисная фаза $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$, состав которой определяется из концентрационной зависимости $a(y)$, имеющей согласно [18] линейный характер. Для CoO значение $a = 4.260 \text{ \AA}$ и не изменяется с дефектностью [19]. Процесс восстановления на этой стадии протекает по уравнению



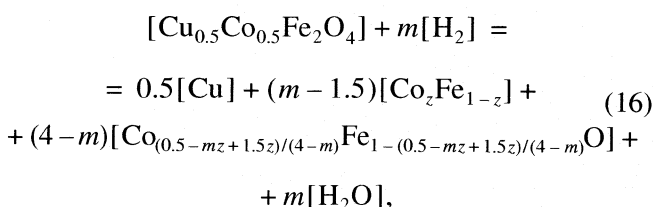
находящемуся в согласии с балансовым уравнением в начальной стадии восстановления CoFe_2O_4 [20]. Состав шпинельной фазы и величина $\lg p_{\text{O}_2}$ изменяются по линиям ДЕ и Д'Е'.

Согласно (15) стадия заканчивается исчезновением шпинельной фазы и образованием раствора $\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}$ с величиной $a = 4.287 \text{ \AA}$, найденной из прямой 3 рис. 2 при $\eta = 37.5\%$. Из этих данных вычислен параметр решетки $\text{FeO}_{1-\delta}$, который оказался равным $4.293 \text{ \AA}$, что согласуется с [21].

Вычисленная по правилу аддитивности зависимость параметра решетки шпинельной фазы от η (с учетом изменения ее состава от η см. рис. 5) с использованием уравнения (4) и значения $a = 8.395 \text{ \AA}$ для Fe_3O_4 представлена на рис. 2 ломаной линией 2.

Удовлетворительное согласие этой зависимости с экспериментальными значениями a подтверждает справедливость предложенной схемы восстановления твердых растворов в системе $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$. Различие при $\eta = 0$ можно объяснить тем, что исходный образец не находился на низкокислородной границе гомогенности.

На шестой стадии ($37.5 \leq \eta \leq 100\%$) в равновесии находятся медь, сплав $\text{Co}_z\text{Fe}_{1-z}$ (вначале в виде γ -, а затем α -модификации) и закисная фаза, содержание которой с увеличением η уменьшается до нуля. Исходя из этих данных, процесс восстановления состава $x = 0.5$ на этой стадии можно выразить уравнением



где z определяется по зависимости $a(z)$ [22]. При отсутствии шпинельной фазы в продуктах закалки при $\eta = 41\%$ наряду с закисной и металлическими

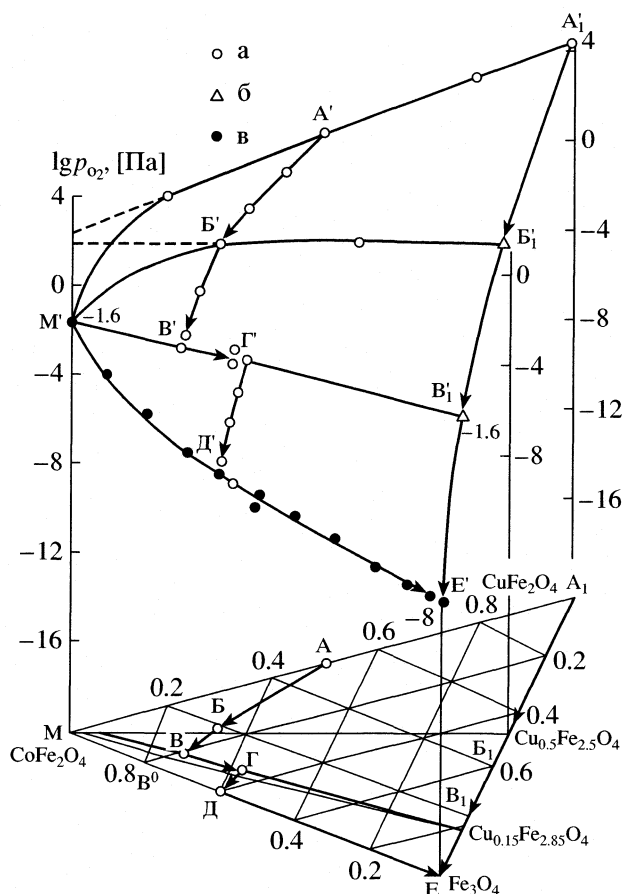


Рис. 5. Зависимость равновесного давления кислорода от состава шпинельной фазы при восстановлении твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (1273 К), а – наши данные, б – [15], в – [17].

фазами, наблюдавшееся и в [23] при восстановлении кобальтосодержащих феррошпинелей, является следствием эвтектоидного распада закисной фазы [24], частично происходящего во время закалки образцов. Появление шпинельной фазы при $\eta = 41\%$ объясняется тем, что при таких значениях η образуются составы $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ с $y = 0.1-0.2$ (16), которые согласно [24], отличаются наименьшей стабильностью.

Таким образом, предложенная схема позволяет описать кристаллохимические превращения, происходящие при восстановлении как медного и кобальтового ферритов, так и их твердых растворов.

Из рис. 4 следует, что на воздухе твердые растворы (1) гомогенны только в определенных температурных границах. Для получения однофазных образцов (изделий) при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ используют закалку. Однако такие образцы метастабильны и со временем могут существенно изменять свои свойства. Поэтому иногда их охлаждают в контролируемой по p_{O_2} среде. В этом случае требуется знание соответствующей зависимости p_{O_2} от температуры для каждого состава. Для растворов $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, находящихся на низкокислородной границе гомогенности, зависимости $\lg p_{\text{O}_2}$ ($1/T$) имеют линейный характер (рис. 3).

Известно [17], что связь парциальной энтальпии растворения кислорода $\overline{\Delta H}_0$ с p_{O_2} и температурой выражается уравнением

$$\overline{\Delta H}_0, \text{кДж/г-ат} = 19.154 \times 10^{-3} \Delta \lg p_{\text{O}_2}^{1/2} / \Delta(1/T), \quad (17)$$

а p_{O_2} с температурой – выражением

$$\lg p_{\text{O}_2}, [\text{Па}] = A - B \times 10^3 / T. \quad (18)$$

Величины A и B зависят от состава (B – характеризует наклон прямых 1–5 (рис. 3). Из рис. 5 и (17), (18) рассчитаны величины $\overline{\Delta H}_0$ и B . Для медьсодержащих растворов они изменяются сравнительно мало: $\overline{\Delta H}_0$ от -90 для CuFe_2O_4 до -105 кДж/г-ат для $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, а B – от 9.4 до 10.9 соответственно и в среднем равны -98 ± 8 кДж/г-ат и 10.29 ± 0.8 . Эти значения $\overline{\Delta H}_0$ и B согласуются с данными [25, 26] по другим медьсодержащим растворам (в том числе и с $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$), находящимся в равновесии с фазой CuFeO_2 ; CoFe_2O_4 находится в равновесии с вюстит-

ной фазой, поэтому его зависимость $\lg p_{\text{O}_2}(1/T)$ резко отличается).

С учетом этого уравнение (18) для растворов I любого состава можно представить так

$$\lg p_{\text{O}_2} = A - 10290/T.$$

Подставляя в (19) выражение $\lg p_{\text{O}_2}$ из (11) для 1273 K находим

$$A = 2.8x_1 + 9.9$$

и окончательную зависимость $\lg p_{\text{O}_2}$, $[\text{Па}] \pm 0.2$ на низкокислородной границе гомогенности от состава и температуры при $0.2 \leq x_1 \leq 1$

$$\lg p_{\text{O}_2} = 2.8x_1 + 9.9 - 10290/T. \quad (19)$$

Установленная закономерность (21) позволяет проводить синтез однофазных меднокобальтовых твердых растворов со структурой шпинели по заданной программе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зиновик А.М. Ферритовый материал. А. с. № 756494 СССР // Б.И. 1980. № 30.
2. Рабкин Л.И., Саскин С.А., Эпштейн Б.М. Ферриты. Л.: Энергия, 1968.
3. Igasachi T. // Trans TMS. Australasion inst. min. metallurg. Proc. 1965. V. 233. P. 1848.
4. Зиновик М.А., Щепеткин А.А., Чуфаров Г.И. // Журн. неорганической химии. 1971. Т. 7. № 1. С. 132.
5. Пухов И.К., Давидович А.Г. // Заводск. лаборатория. 1974. Т. 4. С. 49.
6. Давидович А.Г., Зиновик М.А. // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26. № 6. С. 1586.
7. Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Бобов А.П. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 2. С. 526.
8. Зиновик М.А., Липатов П.В., Антонов В.К. и др. // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 17. № 1. С. 158.
9. Зиновик М.А. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 11. С. 2679.
10. Зиновик М.А. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 10. С. 2689.
11. Smiltens J. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 4881.
12. Зиновик М.А., Липатов П.В., Балакирев В.Ф., Чуфаров Г.И. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 2. С. 397.
13. Bergstein A. // Mater. Res. Bull. 1968. V. 3. № 10. P. 787.
14. Зиновик М.А., Давидович А.Г. // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 17. № 8. С. 1461.
15. Залазинский А.Г., Балакирев В.Ф., Чеботаев Н.М. и др. Деп. ВИНТИ. 1969. № 619-69.

16. Сапожникова Э.Я., Давидович А.Г., Зиновик М.А. и др. // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26. № 7. С. 1751.
17. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов. Л.: Химия, 1967.
18. Левин Б.Е. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1954. Т. 18. С. 519.
19. Carter R.E., Richardson F.D. // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1954. V. 200. P. 1244.
20. Третьяков Ю.Д., Хомяков А.Г. // Журн. неорганической химии. 1963. Т. 8. С. 2569.
21. Forster R.K., Welch A.J.E. // Trans. Farad. Soc. 1956. V. 52. P. 1636.
22. Ellis W.C., Greiner E.S. // Trans. A. S. M. 1941. V. 29. P. 415.
23. Браховецкий Б.Г., Балакирев В.Ф., Попов Г.П. и др. // Изв. вузов хим. технол. 1972. Т. 15. № 4. С. 5666.
24. Маскутов И.А., Лыкасов А.А. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1974. № 2. С. 1820.
25. Зиновик М.А. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 12. С. 3032.
26. Зиновик М.А. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 3. С. 738.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.67;549.623.34

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПРИРОДНОМ ЦЕОЛИТЕ ШАБАЗИТЕ

© 2005 г. С. П. Габуда*, С. Г. Козлова*, А. Г. Лундин**

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

**Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

E-mail: arlund@rol.ru

Поступила в редакцию 25.11.2003 г.

Методом ЯМР ^1H исследовано строение подрешетки гостей в природном цеолите шабазите $\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в широких пределах вариации содержания молекул цеолитной воды ($1.5 \leq n \leq 12.8$). Показано, что при $n < 1.8$ молекулы воды принимают участие только в кольцевой диффузии вблизи ионов Ca^{2+} , локализованных в шестерных алюмосиликатных кольцах структуры, а при $n > 1.8$ наблюдается трансляционная диффузия H_2O . Сделан вывод, что изменение характера подвижности связано с выходом части обменных катионов Ca^{2+} из ионных ловушек и с формированием аквакатионов $[\text{Ca}(\text{OH}_2)_x]^{2+}$ в объеме цеолитовых полостей. Выявлен бимодальный характер локализации молекул воды и ионов Ca^{2+} при изменении содержания воды n от ≈ 2 до ≈ 8.5 . При $n_1 = 8.55$ обнаружен концентрационный фазовый переход, связанный с упорядочением структуры гостевой подсистемы в виде аквакомплексов $[\text{Ca}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, аналогичный переход при $n_2 = 10.25$ связан с формированием комплексов $[\text{Ca}(\text{OH}_2)_5]^{2+}$. Определены потенциальные барьеры для диффузии молекул воды в шабазитах с различной концентрацией воды.

Основная особенность структуры цеолитов – устойчивость алюмокремнекислородного каркаса по отношению к процессам ионного обмена [1] и изменения содержания молекул воды [2]. При этом плавные изменения концентрации молекул воды в цеолитовых порах могут сопровождаться как плавными, так и скачкообразными изменениями структурных параметров, что подтверждают как данные ЯМР ^1H , так и рентгеноструктурные исследования пористых материалов при нормальных и при высоких давлениях [3]. Скачкообразные изменения структуры природных цеолитов при изменении содержания воды в них можно рассматривать как концентрационные фазовые переходы [4], которые для случая узкопористых цеолитов группы натролита удастся связать с формированием дискретного набора аквакомплексов обменных катионов в каналах цеолитовой структуры [5]. Какие-либо сведения о подобных фазовых переходах в широкопористых цеолитах в настоящее время отсутствуют, несмотря на существенный интерес, который они могут представлять для построения моделей адсорбции на цеолитах, интерпретации каталитических явлений и теории гидратации.

В данной работе с помощью спектроскопии ^1H ЯМР впервые детально исследована концентрационная зависимость диффузионной подвижности молекул воды в широкопористом природном цеолите шабазите. Идеализированная формула шабазита может быть представлена в виде $\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot$

$n\text{H}_2\text{O}$, где n достигает значений ~ 13 для образцов, максимально насыщенных водой.

Полученные нами результаты показывают, что при плавном понижении концентрации воды в шабазите (и уменьшении значений n) параметры диффузионной подвижности меняются скачкообразно, свидетельствуя о концентрационных фазовых переходах. Из анализа полученных экспериментальных данных построены вероятные модели формирования гидратных комплексов типа $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ в порах шабазита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структура кристаллов. Согласно классическим данным, кристаллическая структура природного цеолита шабазита образована взаимным сцеплением сдвоенных шестерных колец состава $[(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})_2]^{4-}$, формирующих жесткий трехмерный алюмокремнекислородный каркас с пр.гр. $R\bar{3}m$ [6, 7]. В больших полостях полностью гидратированной структуры располагаются группировки $[2\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^{4+}$, и в них ионы Ca^{2+} входят в состав аквакомплексов [6]. В полностью дегидратированном шабазите ионы Ca^{2+} размещаются в центрах шестерных колец, играющих роль ловушек для ионов кальция и других катионов, замещающих кальций в реакциях ионного обмена [8, 9].

Химический состав. Для исследования были использованы образцы шабазита из базальта ме-

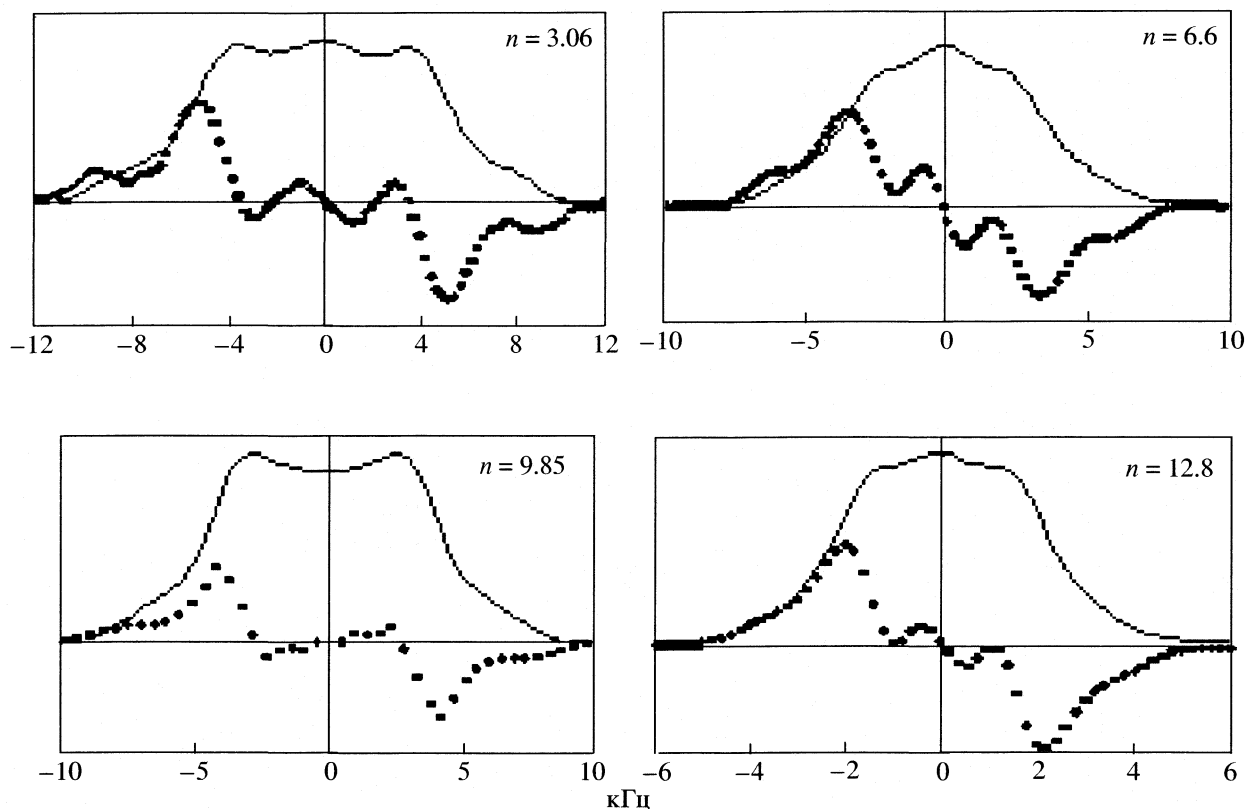


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H шабазита, записанные в виде производных и интегральные кривые спектров поглощения; n – число молекул воды на элементарную ячейку, 1 кГц при резонансе ^1H соответствует 0.2349 Гс.

сторождения р. Хилок, Забайкалье (Россия). Усредненный химический состав образцов отвечает формуле (в расчете на элементарную ячейку) $(\text{Na}_{0.24}\text{K}_{0.10}\text{Ca}_{1.65}) [\text{Al}_{3.79}\text{Si}_{8.25}\text{O}_{24}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 12.8$). Образцы шабазита были полностью охарактеризованы и использованы для ряда других исследований [10–13].

Подготовка образцов и регистрация спектров ЯМР. Исследовали поликристаллические образцы шабазита. Изменение содержания воды в образцах осуществляли путем их нагрева в стеклянных ампулах с одновременной откачкой паров воды. Такой метод позволяет получить полностью или частично обезвоженные образцы. После откачки образцы герметизировали путем отпаивания. Содержание воды в образцах определяли весовым методом (погрешность взвешивания $\sim 5 \times 10^{-5}$ г), точность определения содержания H_2O составляла $\sim 3\%$. Полученные образцы с различной степенью гидратации, определяемой значениями n в пределах от 1.8 до 12.8, помещали в датчик твердотельного ЯМР-спектрометра [14] с цифровой системой регистрации спектров ^1H ЯМР. Для улучшения отношения сигнал/шум обычно накапливали 10–20 записей спектров ЯМР.

Анализ спектров ЯМР. Анализ неразрешенных спектров ^1H ЯМР проводили методом момен-

тов, а при наличии разрешенной тонкой структуры использовали анализ формы линий ^1H ЯМР в кристаллогидратах, описанный ранее [15, 16]. Как известно [16], внутримолекулярная часть спектра ЯМР для сравнительно изолированных двухспиновых систем, например, для молекул воды в отсутствие выраженной подвижности молекул состоит из суперпозиции дублетов, расстояние между компонентами которых ΔB_i зависит от углов θ_i между направлениями внешнего магнитного поля B и Н–Н-векторами молекул H_2O , расположенных в i -й структурной позиции:

$$\Delta B_i = 2b_i = 2\alpha^{\text{ж}}(3\cos^2\theta_i - 1), \quad (1)$$

где b_i – локальное магнитное поле (ЛМП) для “жесткой решетки”, $\alpha^{\text{ж}} = (3/2)\mu R^{-3}$, μ – магнитный момент протона и $R \approx 0.158$ нм – расстояние Н–Н в молекулах H_2O . Ранее было показано [10–13, 15], что из угловых зависимостей спектров ЯМР ^1H для монокристаллов цеолитов могут быть определены ориентации Н–Н-векторов и способ вхождения молекул воды в каналы цеолита.

При повышении температуры наблюдается трансляционная диффузия молекул воды. Молекулы обмениваются местами и последовательно занимают все возможные для них структурные позиции в кристалле. Усредненное диффузией локальное

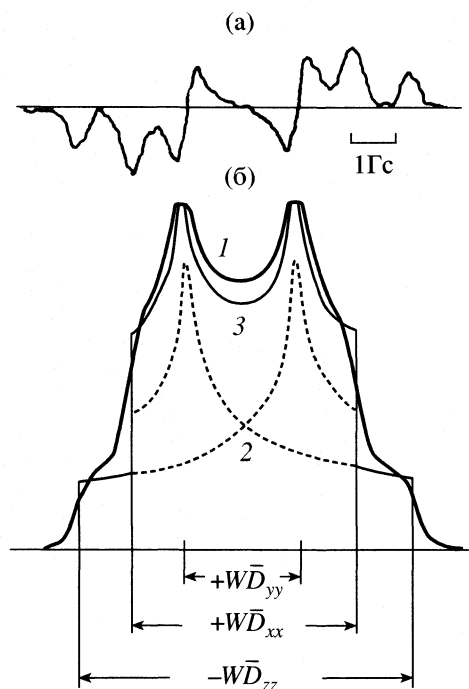


Рис. 2. Производная спектра ЯМР порошка цеолита десмина (а) и спектр поглощения (б); 1 – эксперимент, 2 – составляющие спектра, 3 – теоретический суммарный спектр.

магнитное поле (ЛМП) является арифметическим средним по всем частным значениям b_i :

$$\bar{b}_k = \alpha \sum_i p_i (3 \cos^2 \theta_{ik} - 1) = \alpha_{\text{диф}}, \quad \sum_i p_i = 1, \quad (2)$$

где p_i – заселенность i -й позиции, θ_{ik} – угол между Н–Н-вектором молекулы воды в позиции i с осью k . Усредненное ЛМП – тензор второго ранга, симметрия которого определяется симметрией кристалла, а численные значения компонент определяются значениями θ_{ik} и p_i , т.е. конкретными координатами протонов в структуре [15, 16].

Некоторые из записанных в виде производных спектров ЯМР, а также их интегральные кривые при наличии трансляционной диффузии в шабазитах представлены на рис. 1. В общем случае, в цеолитах ориентация векторов Н–Н молекул воды и значения θ_{ik} жестко задаются расположением ионов O^{2-} алюмокремнекислородного каркаса. При вариации содержания воды величины θ_{ik} в первом приближении не изменяются. Однако относительные заселенности структурных позиций p_i при де- и регидратации цеолита могут изменяться, поскольку в структуре как правило присутствуют молекулы с различной энергией связи.

Как было отмечено выше, при наличии внутренней подвижности спектры ЯМР поликристаллов можно описать с помощью тензора ЛМП [17]. В общем случае он является трехосным, и в систе-

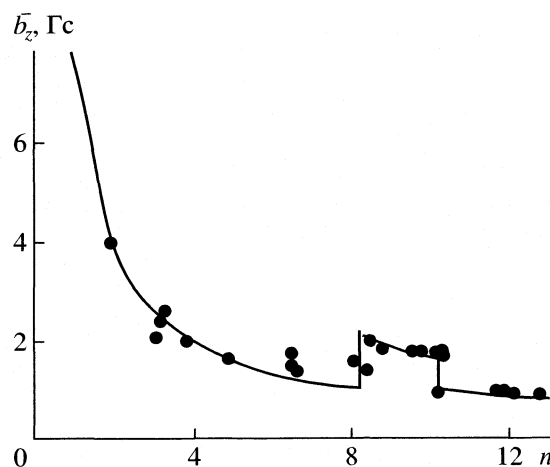


Рис. 3. Зависимость полуширины дублетных расщеплений $\bar{b}_z$ спектров шабазита от количества воды; точки – эксперимент, кривая – расчет по формуле (5а).

ме его главных осей ориентационная зависимость дублетных расщеплений имеет вид:

$$\Delta B = (1/2)W[(\bar{D}_{xx} - \bar{D}_{yy})\sin^2 \theta \cos 2\varphi + \bar{D}_{zz}(3 \cos^2 \theta - 1)], \quad (3)$$

где $W = 3\mu R^{-3}$, $\bar{D}_{xx}$, $\bar{D}_{yy}$, $\bar{D}_{zz}$ – компоненты тензора ЛМП, усредненные по всем возможным структурным позициям межпротонных векторов молекул воды, θ и φ – сферические координаты, характеризующие направление магнитного поля относительно осей кристалла x, y, z . В качестве примера спектра поликристалла с трехосным тензором ЛМП на рис. 2 представлен спектр цеолита десмина [15, 18].

Для псевдоромбоэдрического шабазита (пр. гр. $R\bar{3}m$) тензор должен быть одноосным, а его главная ось должна совпадать с осью симметрии C_3 , т.е.

$$\Delta B = (1/2)W\bar{D}_{zz}(3 \cos^2 \theta - 1) = 2\bar{b}_z. \quad (4)$$

Главное значение $\bar{b}_z$ может быть найдено из спектров ^1H ЯМР поликристаллов по величине расщепления между дальними максимумами производных кривых поглощения, представленных на рис. 1 для различных значений содержания воды в образцах шабазита. Зависимость $\bar{b}_z$ ($1/2$ дублетного расщепления) от содержания воды представлена на рис. 3.

При использовании метода моментов учитывали, что для спектров ^1H ЯМР гидратов их вторые моменты M_2 [15, 19] связаны с пейковскими параметрами внутримолекулярного (α) и межмо-

лекулярного (β) взаимодействий протонов молекул воды соотношением $M_2 = (4/5)\alpha^2 + \beta^2$. Для случая жестко связанной воды параметр α является константой: $\alpha = \alpha^{\text{ж}} = (3/2)\mu R^{-3} \approx 5.2$ Гс.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Область низкого содержания воды в шабазите. В этой области (т.е. при $n < 1.8$) спектры ЯМР ^1H при комнатной температуре не имеют выраженной тонкой структуры, а их полуширина достигает ~ 4 Гс (рис. 3), что в 2.6 раза меньше, чем для жестко связанной воды в других кристаллогидратах. Качественно данный факт свидетельствует в пользу модели с одноосной реориентацией или кольцевой диффузией молекул воды. Для получения более полной количественной информации были определены вторые моменты M_2 спектров ЯМР. Полученное значение $M_2 = 5 \pm 1$ Гс² в ~ 4 раза меньше, чем для жестко связанной воды в типичных кристаллогидратах, где $M_2^{\text{ж}} \approx 22\text{--}25$ Гс² [15, 19], что однозначно свидетельствует о существенном влиянии подвижности молекул воды. Наиболее полно полученным спектрам отвечает модель одноосной реориентации молекул воды вокруг осей (псевдо) симметрии кристалла C_3 , совпадающих с направлением осей симметрии двойных шестерных колец ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$) структуры шабазита [6, 7]. В этом случае исходное значение второго момента уменьшается в 4 раза и равно $M_2 = M_2^{\text{ж}}/4$, а пейковский параметр формы спектра уменьшается в 2 раза: $\alpha = \alpha^{\text{ж}}/2 \approx 2.6$ Гс, что хорошо согласуется с полученными спектрами ^1H ЯМР.

Данная модель не противоречит результатам структурного исследования дегидратированного шабазита, поскольку в этом случае ионы кальция располагаются в ионных ловушках – в центрах шестерных колец [6, 7]. Можно предположить, что на начальном этапе гидратации в некоторой области низкого содержания воды такое расположение ионов кальция может сохраняться. В этом случае наиболее вероятно, что молекулы воды будут располагаться непосредственно вблизи колец в координационной сфере ионов Ca^{2+} . Таким образом, согласно данным ЯМР, при небольшом содержании воды ($n < 1.8$) сохраняется структура безводного шабазита, а расположение адсорбированных молекул полностью подчинено этой структуре. Наблюдаемая для нее одноосная реориентация молекулы воды, скорее всего, сводится к кольцевой диффузии молекул H_2O вблизи адсорбционных центров вокруг осей (псевдо) симметрии кристалла, причем вероятность трансляционных прыжков молекул между подобными центрами невелика по сравнению с вероятностью прыжков при кольцевой диффузии.

Область умеренного содержания цеолитной воды. При увеличении концентрации воды в шабазите спектры ЯМР ^1H резко изменяются. Вблизи $n \approx 2$ вместо широкой бесструктурной линии возникает существенно более узкий спектр с характерной для цеолитов двухкомпонентной тонкой структурой, описываемой стандартной формой перекрывающихся пейковских дублетов с малым отношением β/α . Подобная форма спектров характерна для типичных широкопористых цеолитов и служит одним из прямых свидетельств возникновения трансляционной диффузии воды в каналах. Можно полагать, что возникновение трансляционной диффузии в шабазите при $n \approx 2$ связано с появлением в объеме цеолитовых полостей молекул воды, не входящих в координационную сферу катионов, но обменивающихся местами с молекулами воды, связанными с ионами Ca^{2+} , что обеспечивает работу механизма молекулярного обмена молекул воды между кальциевыми адсорбционными центрами. Согласно данной модели, следует допустить существование двух сортов молекул воды: более сильно связанных молекул ($W1$), входящих в координационную сферу катионов Ca^{2+} , и “свободных”, или несвязанных молекул ($W0$), не входящих в координационную сферу катионов. При обмене $W1 \longleftrightarrow W0$ параметр $\alpha^{\text{диф}}$, введенный в (2), в этом случае можно представить в виде:

$$\alpha^{\text{диф}} = (2N/n)\alpha(W1) + (1 - 2N/n)\bar{\alpha}(W0), \quad (5)$$

где $\alpha(W1) = 2.6$ Гс определено выше, N – число молекул в позициях $W1$. Для цеолитов с высокосимметричным каркасом величина $\bar{\alpha}(W0) \approx 0$, как и для кристаллов с идеальной кубической симметрией [10]. В рассматриваемой модели заселенность позиций $W1$ составляет ≈ 1 , а содержание воды изменяется только за счет увеличения заселенности позиций $W0$, что будет сопровождаться плавным уменьшением $\alpha^{\text{диф}}$

$$\alpha^{\text{диф}} = (2N/n)\alpha(W1). \quad (5a)$$

Сплошная кривая на рис. 3 представляет ожидаемую концентрационную зависимость $\bar{b}_z = \alpha^{\text{диф}}(n)$ для предложенной модели, согласно которой, ионы кальция остаются связанными в катионных ловушках во всем диапазоне изменений n , а содержание воды увеличивается благодаря заселению “свободных” позиций ($W0$) в шабазите.

Можно видеть, что реальное поведение системы существенно отличается от ожидаемого для модели с постоянно заполненными катионными ловушками. Одна из наиболее существенных особенностей реального поведения шабазита в интервале изменения содержания воды $1.8 < n < 8.2$ – неоднозначность параметра $\alpha^{\text{диф}}$. Это обусловлено тем, что в начале интервала диффузионной подвижности молекул воды реальные спектры ЯМР

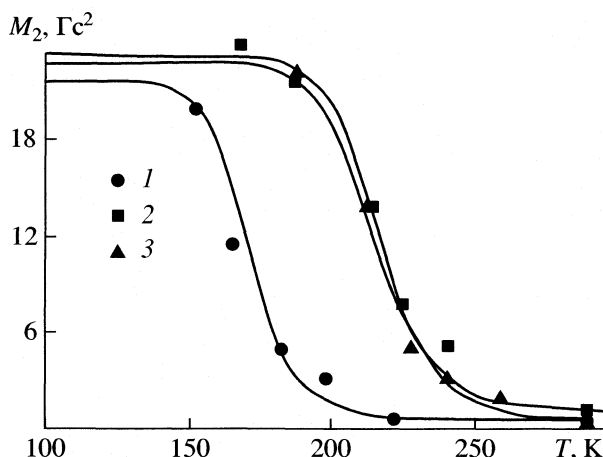


Рис. 4. Температурные зависимости вторых моментов спектров ЯМР ^1H для различных количеств цеолитной воды n : 1 – 6.7, 2 – 9.4, 3 – 12.

представляют собой суперпозицию пейковских дублетов, характеризующихся двумя различными параметрами – $\alpha^{\text{ж}}$ и $\alpha^{\text{диф}}$. Первому из них приближенно отвечают позиции W1, тогда как второму – тоже приближенно, некоторые позиции W2, определенные ниже и заведомо отличные от “свободных” позиций W0. Наличие двух пейковских дублетов в условиях, когда в системе заведомо имеет место трансляционная диффузия молекул воды, свидетельствует о малой частоте диффузионных прыжков между позициями W1 и постулируемыми позициями W2 или даже об отсутствии существенного молекулярного обмена между ними, что противоречит выводу о наличии трансляционной диффузии в системе.

Противоречие можно устранить в предположении о пространственной неоднородности структуры шабазита в данном интервале значений n . Пространственная неоднородность структуры шабазита при $n > 2$ может быть следствием частичного выхода ионов Ca^{2+} из ионных ловушек в сдвоенных шестерных кольцах с последующим образованием гидратированных комплексов $[\text{Ca}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ или $[\text{Ca}(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ в объеме больших цеолитовых полостей. Размещение молекул воды в данных аквакомплексах раскрывает структурный смысл введенных ранее позиций W2. Энергетический барьер для диффузии рассматриваемой системы $U(n)$ в зависимости от содержания воды в ней n , должен иметь форму потенциала с двумя минимумами, причем один из них отвечает локализации Ca^{2+} в шестерном кольце, а другой, более глубокий, – в составе указанных аквакомплексов. Промежуточные состояния, по-видимому, имеют более высокую энергию и нестабильны. При этом система приобретает триггерные свойства: при низком содержании воды ($n < 2$) ионы кальция локализуются только в ловушках, при более высоком

($2 < n < 8$) – возникает неоднородное состояние, в котором часть катионов остается в ловушках, а часть – в составе аквакомплексов. При дальнейшем увеличении содержания воды, вблизи ($n \approx 8.5$) шабазит переходит в однородное гидратированное состояние, в котором все ионы кальция оказываются в составе аквакомплексов.

Область высокой гидратации. Трансляционная диффузия молекул воды в области максимальной гидратации шабазита ($8.5 < n < 10.2$) характеризуется хорошо разрешенными спектрами ЯМР, для которых значение $\bar{b}_z$ плавно уменьшается при изменении n от 8.52 до 10.2. При $n = 10.2$ наблюдается скачок $\bar{b}_z$; при дальнейшем увеличении n от 10.2 до 12.8 значение $\bar{b}_z$ плавно снижается до $\bar{b}_z = 0.88 + 0.05 \text{ Гс}$. В соответствии с формулой (5а), данное изменение может быть описано количественно, если принять $N = 10$ или $5\text{H}_2\text{O}$ на один ион Ca^{2+} в интервале $10 < n < 13$. Соответствующий участок сплошной кривой на рис. 3 представляет результат расчета зависимости $\bar{b}_z = \alpha^{\text{диф}}$ в интервале $10 < n < 13$ для $\bar{b}_z = 1.05 \text{ Гс}$ при $N = 10$. В интервале $8.55 < n < 10.2$ значения параметров $\bar{b}_z = 1.25 \text{ Гс}$, и $N = 8$.

Таким образом, наши данные подтверждают вывод о том, что в области максимальной гидратации шабазита ионы кальция входят в состав аквакомплексов, таких, как $[\text{Ca}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ (в интервале $8.55 < n < 10.2$) и $[\text{Ca}(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ – в интервале $10.2 < n < 12.8$. Концентрационный переход вблизи $n = 8.5$ должен быть отнесен к типу порядок–беспорядок, а переход вблизи $n = 10.2$ является структурным переходом первого рода.

Барьеры для диффузии молекул воды. При понижении температуры во всех случаях наблюдается уширение спектров ЯМР и переход к состоянию, отвечающему “замороженным” молекулам воды. Однако температуры “вымораживания” подвижности молекул воды слегка различаются для образцов с различным содержанием воды. Из температурных зависимостей вторых моментов спектров ^1H ЯМР можно оценить высоты потенциальных барьеров для диффузии молекул воды [14, 15]. В работе [20] было выведено соотношение, позволяющее оценить высоту потенциального барьера для диффузии молекул воды

$$U = 155T_{\text{п}}, \quad (6)$$

где U – высота активационного барьера, Дж/моль; $T_{\text{п}}$ – температура середины перехода от широкой линии к узкой, К. На основе данных рис. 4 было найдено, что для максимально ($n = 12$) гидратированного шабазита высота барьера составляет $U \approx 32 \pm 4 \text{ кДж/моль}$. Практически такое же значение получено для частично дегидратированного

шабазита с $n = 9.4$. Для дегидратированного шабазита с $n = 6.5$, характеризуемого неоднородным состоянием цеолитной воды, получено более низкое значение $U = 25 \pm 4$ кДж/моль, что может быть связано с существованием различных типов гидратации в данных условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты исследования шабазита методом ЯМР ^1H свидетельствуют в пользу модели ступенчатого, дискретного характера заполнения цеолитовых пор молекулами воды, обусловленного существованием нескольких устойчивых форм аквакомплексов обменных катионов. Однако механизм возникновения коррелированного поведения молекул, когда плавное изменение n (содержания цеолитной воды) сопровождается скачкообразными изменениями параметров спектров ^1H ЯМР, представляется не вполне ясным. Подобное поведение возможно лишь при наличии самосогласованного молекулярного поля, связанного с параметрами упорядочения подрешетки обменных катионов и молекул воды. Для кристаллов шабазита, относящихся к классу соединений включения, природа молекулярного поля может быть связана с прямыми мультиполь-мультипольными взаимодействиями аквакомплексов в пористой структуре и с косвенными их взаимодействиями через механизм поляризации алюмо-кремнекислородного каркаса $[(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4]$ данного кристалла.

Трудную проблему представляет также интерпретация данных о бимодальном поведении гостевой подрешетки в области промежуточного содержания воды от $n \approx 2$ до $n \approx 8.5$. Показано, что эта область неоднородного состояния шабазита характеризуется резко различными типами расположения катионов. Можно предположить, что устойчивость данного неоднородного состояния обусловлена эффектом “пиннинга” сильных структурных искажений каркаса шабазита, как бы “замораживающих” различные типы аквакомплексов в тех или иных участках структуры.

Авторы благодарят Г.П. Валуеву за приготовление образцов и за обсуждение результатов. Работа выполнена при поддержке Российского фон-

да фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32819).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ярославцев А.Б., Николенко В.В., Заболоцкий В.И. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 5. С. 438.
2. Fridriksson T., Carey J.W., Bish D.L. et al. // Amer. Mineralogist. 2003. V. 88. № 7. P. 1060.
3. Gatta G.D., Comodi P., Zanazzi P.F. // Microporous and Mesoporous Materials. 2003. V. 61. № 1–3. P. 105.
4. Gabuda S.P., Kozlova S.G. // J. Incl. Phen. and Molec. Recogn. in Chem. 1995. V. 22. № 1. P. 1.
5. Габуда С.П., Козлова С.Г. // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. С. 676.
6. Smith J.V., Rinaldi F. // Acta Cryst. 1963. V. 16. P. 45.
7. Smith J.V., Knowles C.R., Rinaldi F. // Ibid. 1964. V. 17. P. 374.
8. Alberti A., Galli E., Vezzolini G. et al. // Zeolites. 1982. V. 2. P. 303.
9. Calligaris M., Mezzetti A., Nardin G., Randaccio L. // Ibid. 1986. V. 6. P. 137.
10. Валуева Г.П., Белицкий И.А., Никуличева О.Н. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1977. Т. 1. С. 70.
11. Valueva G.P., Belitsky I.A., Seryotkin J.V., Pavlyuchenko V.S. Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. Budapest, 1986. P. 283–289.
12. Valueva G.P., Goryainov S.V. // Russian Geology and Geophysics. 1990. V. 1. P. 124.
13. Валуева Г.П. // Геохимия. 1990. Т. 1. С. 130.
14. Габуда С.П., Владимирский И.Б., Козлова С.Г. и др. Способ количественного определения адсорбционной способности цеолитов в горных породах методом ЯМР, и устройство для его осуществления. Патент РФ № 2087904 // Б. И. 1997. Т. 23(II). С. 368.
15. Габуда С.П., Лундин А.Г. Внутренняя подвижность в твердом теле. Новосибирск: Наука, 1986.
16. Габуда С.П., Лундин А.Г. // ЖЭТФ. 1968. Т. 57. С. 1088.
17. Сергеев Н.А., Фалалеев О.В., Габуда С.П. // ФТТ. 1969. Т. 11. С. 2248.
18. Ивлева Л.В., Габуда С.П., Лундин А.Г. // Журн. структур. химии. 1969. Т. 10. С. 803.
19. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. М.: Наука, 1986.
20. Уо Дж., Федин Э.И. // ФТТ. 1962. Т. 4. № 8. С. 2333.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:536.7:669.046

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ РАСПЛАВОВ $\text{CoBr}_2\text{--MnBr}_2$

© 2005 г. В. Е. Крицкий, Б. П. Бурылев, Л. П. Мойсов, Е. Б. Крицкая

Научно-технический центр гостроя России, ОАО "НИИМонтаж", Краснодар

E-mail: niimontag@istnet.ru, vek@istnet.ru

Поступила в редакцию 09.02.2004 г.

Измерены температуры кипения при разных давлениях в системе $\text{CoBr}_2\text{--MnBr}_2$. С помощью термического анализа получена диаграмма плавкости, которая характеризуется областью растворов с минимумом температуры плавления. По результатам расчетов концентрационной зависимости давления насыщенного пара при разных температурах установлено, что расплавы системы следуют законам идеальных растворов.

Систематические исследования галогенидных расплавов металлов четвертого периода [1, 2] показали, что термодинамические свойства бинарных систем изучены недостаточно, особенно бромидных и иодидных систем. Известны работы по установлению диаграмм плавкости бромидов металлов группы железа с щелочными металлами [3]. Нет сведений о свойствах бромидов металлов четвертого периода друг с другом, поэтому в данной работе исследованы расплавы бромидов кобальта и марганца.

Цель работы – экспериментально исследовать температуры кипения при разных давлениях для бинарных систем $\text{CoBr}_2\text{--MnBr}_2$, термическим анализом установить диаграмму плавкости и расчетом найти температурные зависимости давления насыщенного пара и рассчитать термодинамические величины и изотермы давления насыщенного пара.

В качестве экспериментального метода выбран метод точек кипения [4] в изобарическом варианте, суть которого состоит в непрерывном повышении температуры при постоянном давлении в системе и фиксировании момента, когда давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению.

Для создания необходимой температуры в зоне нагрева изготовлена печь (рис. 1), представляющая собой кварцевую трубу (1) диаметром 20 мм, на которую намотан нагреватель (2) из нихромовой проволоки диаметром 1 мм. Длина изотермической зоны 100–140 мм. Термоизоляция изготовлена из смеси каолина, оксида алюминия и асбеста. Эта печь помещалась в другую кварцевую трубу (3) с резиновыми пробками (5 и 6) диаметром 45 мм с верхним и нижним вакуумными уплотнителями. Токосвод осуществлялся через нижнюю часть трубы, а разрежение – через верхнюю часть трубы. Термопара, измеряющая температуру расплава, вводилась через резиновое уп-

лотнение в верхней части наружной трубы, термопара и соединительные провода экранировались.

Разрежение в экспериментальной установке осуществлялось при помощи форвакуумного насоса ВН-491М (14). В системе предусмотрена буферная емкость объемом 5 л для устранения флуктуаций давления в системе вследствие неравномерной работы вакуумного насоса. Для регулирования давления в вакуумной системе смонтирован натекатель (13), который располагается перед буферной емкостью (12). Давление регулируется за счет подачи воздуха через натекатель при постоянно работающем насосе. Пределы разрежения в установке от 2000 до 90000 Па. Для измерения полученного разрежения в установке использовали U-образный манометр (11), который подсоединен непосредственно к установке. Точность измерения давления в системе составляет ± 70 Па.

Нагрев печи сопротивления осуществляли из сети переменного тока с помощью автотрансформатора (10) с многоступенчатым редуктором, который приводился в движение от электромотора. Наличие нескольких ступеней позволяет регулировать плавный нагрев печи с определенной заданной скоростью. Установка оказалась удобной в работе, и вследствие малого объема она быстро охлаждалась после отключения тока, что давало возможность быстрого и многократного повторения эксперимента.

Испытуемое вещество помещалось в кварцевую пробирку диаметром 8–10 мм, которая устанавливалась в печи посередине изотермической зоны. Термопара вводилась сверху пробирки. Масса исследуемой навески (7) составляла 3–5 граммов. Для измерения температуры использовали платина-платинородиевую термопару (8), холодные спаи которой термостатированы при 273 К (15). Градуировку осуществляли по реперным веществам $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KCl , NaCl , K_2SO_4 , по этим дан-

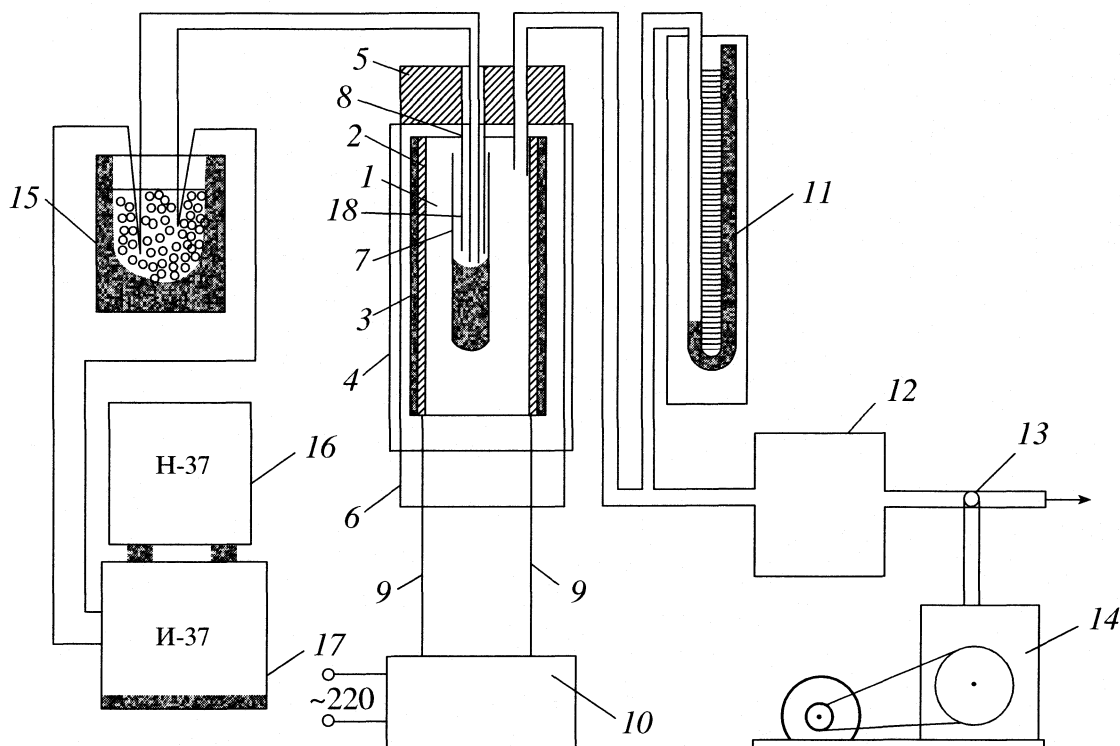


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

ным строили калибровочный график. Термо-ЭДС фиксировали комплексом измерительных, усиливающих и записывающих приборов, в состав которого входили электронный усилитель постоянного тока И-37 (17) и электронный самопишущий прибор Н-37 (16), записывающий сигнал на ленте шириной 100 мм, точность измерения температуры ± 3 К (рис. 1).

Из обезвоженных реактивов марки “ч.д.а.” путем взвешивания приготавливалась навеска с точностью 10^{-4} г, которая перетиралась в ступке в “сухом” боксе и переносилась в кварцевую пробирку (7) (рис. 1). Через верхнее отверстие пробирки над солью помещалась заглушка. Пробирку устанавливали в изотермическую зону печи, верхняя часть которой закрывалась уплотнителем и в системе фиксировалось определенное давление, затем осуществлялся медленный подъем температуры в печи. В момент начала кипения исследуемой смеси на кривой подъема температуры, записываемой на ленте самописца, наблюдалась температурная остановка. Этот момент фиксировался, измерялась термо-ЭДС и по калибровочному графику переводилась в значение температуры. Для одного состава производилось 6–10 измерений. Способ получения безводных бромидов из кристаллогидратов заключался в постепенном их нагреве в специальной установке, в токе сухого газообразного бромида водорода. Бромиды использованных веществ предвари-

тельно прогревали в токе сухого НВг при 650 К. После сушки соли хранили в эксикаторе над оксидом фосфора (V). Чистота полученных продуктов проверялась термографическим и спектрофотометрическими методами.

Оригинальность методики описана в [5] и обусловлена увеличением чувствительности и точности измерения температур. Полученные значения температур кипения в зависимости от давления в системе приведены в табл. 1 для постоянных содержаний бромида марганца. Эти результаты хорошо аппроксимируются уравнением

$$\lg p = (B \pm \Delta B) - (A \pm \Delta A)/T, \quad (1)$$

где p – давление насыщенного пара (Па), A и B – константы, определяемые методом наименьших квадратов из данных табл. 1, ΔA и ΔB – доверительные интервалы, найденные для доверительной вероятности 0.95.

Энтальпии испарения (Дж/моль) определяются выражением

$$\Delta H^{\text{исп}} = 19.14A, \quad (2)$$

а энтропии испарения (Дж/(моль К)) –

$$\Delta S^{\text{исп}} = 19.14(B - 5.006). \quad (3)$$

Нормальные температуры кипения (при $p = 101325$ Па) оцениваются из соотношения

$$T^{\text{нк}} = \Delta H^{\text{исп}}/\Delta S^{\text{исп}}. \quad (4)$$

Таблица 1. Температуры кипения (T , К) при разных давлениях (p , Па) в системе $\text{CoBr}_2\text{--MnBr}_2$ в зависимости от x – мольных долей бромид марганца

p	T	p	T	p	T	p	T	p	T	p	T	p	T
$x = 1.00$		$x = 0.8719$		$x = 0.6750$		$x = 0.5501$		$x = 0.5152$		$x = 0.3072$		$x = 0$	
7670	1161	7330	1130	5470	1096	5330	1082	4530	1078	8200	1089	2400	1020
10330	1184	7400	1135	7670	1117	7800	1108	7130	1114	12000	1112	3730	1050
15070	1210	10800	1159	9200	1130	11670	1135	8800	1096	15470	1130	8670	1103
16670	1218	13600	1175	10670	1142	14270	1153	13530	1126	21860	1151	10800	1114
18670	1230	17000	1196	15870	1172	28200	1203	43730	1228	29330	1175	12000	1121
33060	1270	26660	1228	26330	1209	38000	1223			46000	1212	19070	1153
57530	1328	32660	1246	30530	1221					69330	1247	31400	1191

Таблица 2. Константы уравнения (1), энтальпии испарения ($\Delta H^{\text{исп}}$, кДж/моль) и нормальные температуры кипения при $p = 101325$ Па ($T^{\text{нк}}$, К) для разных составов расплавов

x_{MnBr_2}	A	$\pm \Delta A$	B	$\pm \Delta B$	$\Delta H^{\text{исп}}$	$T^{\text{нк}}$, К	$\pm \Delta T^{\text{нк}}$	ΔT , К
1.00	8214	180	10.960	0.14	157	1380	35	1161–1328
0.8719	8027	150	10.956	0.13	154	1349	30	1130–1246
0.6750	7924	80	10.972	0.07	152	1328	16	1096–1221
0.5501	7928	140	11.048	0.12	152	1312	27	1082–1223
0.5152	7950	170	11.114	0.12	152	1302	31	1078–1228
0.3072	7925	120	11.204	0.11	152	1278	23	1089–1247
0	8044	120	11.253	0.11	154	1288	23	1020–1191

Расчеты по уравнениям (1)–(4) приведены в табл. 2.

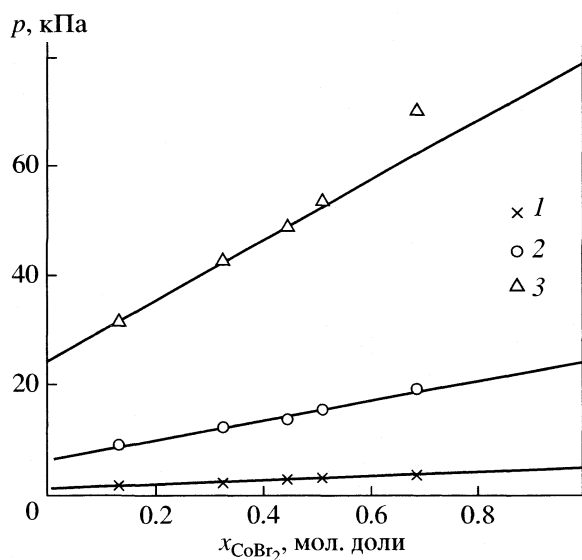
Точность измеренных и рассчитанных значений давления насыщенного пара оценивается доверительным интервалом $\lg p \pm \Delta \lg p$, который зависит от температуры. Для разных составов

расплавов значение $\Delta \lg p$ изменяется от 0.02 до 0.04, что отвечает относительной погрешности от 2 до 9%. На основании данных табл. 2 вычислены концентрационные зависимости давления насыщенного пара от состава расплава при 1050, 1150 и 1250 К и приведены на рис. 2. Эта зависимость показывает, что система $\text{CoBr}_2\text{--MnBr}_2$ следует законам идеальных растворов.

Общее уравнение p – T – x для системы $\text{CoBr}_2\text{--MnBr}_2$ имеет вид

$$p = x_{\text{CoBr}_2} [\exp(25.911 - 18520/T)] + x_{\text{MnBr}_2} [\exp(25.236 - 18910/T)]. \quad (5)$$

К сожалению, сведения о строении диаграммы плавок этой системы отсутствуют [3]. Поэтому на установке, представленной на рис. 1, методом термического анализа определены температуры плавления и кристаллизации для разных составов. Из рис. 3 следует, что в этой системе наблюдается непрерывный ряд растворов с минимумом, отвечающим $x_{\text{MnBr}_2} = 0.32$ и $T = 923$ К. Сопоставление с температурами плавления чистых бромидов марганца 971 ± 2 К и кобальта 951 ± 5 К из справочников [6–8] характеризует достоверность полученных нами результатов. В [3] показано, что в системах $\text{CoF}_2\text{--MnF}_2$ и $\text{CoCl}_2\text{--MnCl}_2$ образу-

**Рис. 2.** Зависимости общего давления пара от мольной доли бромида кобальта при: 1 – 1050, 2 – 1150, 3 – 1250 К.

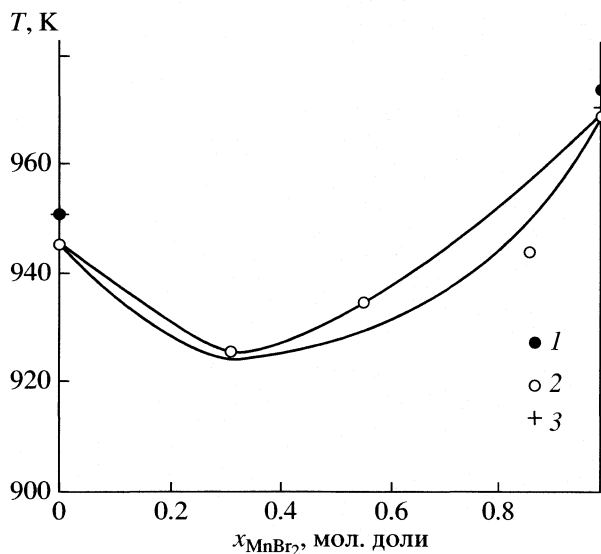


Рис. 3. Диаграмма плавкости системы $\text{CoBr}_2\text{-MnBr}_2$ по данным: 1 – термического анализа, 2 – [6.7], 3 – [8].

ется непрерывный ряд твердых растворов, в которых линия ликвидуса выпукла к оси составов, что косвенно подтверждает полученные на рис. 3 результаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крицкая Е.Б., Костенко Н.Б., Бурyleв Б.П., Мойсов Л.П. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1125.
2. Бурyleв Б.П., Крицкая Е.Б., Мойсов Л.П., Костенко Н.Б. // Расплавы. 1997. № 6. С. 43.
3. Кориунов В.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Диаграммы плавкости галогенидных систем переходных элементов. Справ. М.: Металлургия, 1977. 248 с.
4. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. 208 с.
5. Крицкая Е.Б., Бурyleв Б.П., Мойсов Л.П., Костенко Н.Б. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2133.
6. Термические константы веществ. Справ. / Под ред. В.П. Глушко. Вып. VI. Ч. 1. М.: ВИНТИ, 1972. № 12. 369 с.
7. Термические константы веществ. Справ. / Под ред. В.П. Глушко. Вып. VII. Ч. 1. М.: ВИНТИ, 1974. 342 с.
8. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справ. / Под ред. А.П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965. 458 с.

ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ В РАСПЛАВАХ Ge–Ni–Al

© 2005 г. В. С. Судавацова, Н. В. Котова, Т. Н. Зиневич, В. Н. Дубина

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина

E-mail: vsudavtsova@univ.kiev.ua

Поступила в редакцию 18.02.2004 г.

Методом высокотемпературной калориметрии в изопериболическом режиме при 1800 К впервые исследованы парциальные для алюминия и интегральные энтальпии смешения в тройной системе Ge–Ni–Al для сплавов трех лучевых сечений с постоянным соотношением атомных долей Ge и Ni ($x_{\text{Ge}}/x_{\text{Ni}} = 0.7/0.3$; $0.5/0.5$ и $0.3/0.7$) и с мольной долей алюминия в тройных сплавах от 0 до 0.5–0.7. Показано, что энтальпии смешения характеризуются значительными экзотермическими величинами. Установлено, что основной вклад в термодинамику сплавообразования в расплавах системы Ge–Ni–Al вносит взаимодействие компонентов в граничных бинарных системах Ni–Al и Ge–Ni.

Никелевые сплавы имеют высокую механическую прочность, жаростойкость, коррозионную стойкость во многих агрессивных средах. Сплавы Ni с Al также используют для производства никелевых промышленных катализаторов.

В данной работе методом высокотемпературной калориметрии в изопериболическом режиме при 1800 К впервые измерены парциальные энтальпии смешения алюминия ($\Delta_m \bar{H}_{\text{Al}}$) в тройной системе Ge–Ni–Al для сплавов лучевых сечений с постоянным соотношением атомных долей Ge и Ni ($x_{\text{Ge}}/x_{\text{Ni}} = 0.7/0.3$, $0.5/0.5$ и $0.3/0.7$) и с мольной долей алюминия в тройных сплавах от 0 до 0.5–0.7. Методика эксперимента и обработки результатов подробно описана в [1, 2].

Исследования проводили в атмосфере аргона высокой чистоты. Использовали германий марки ГПЗ-1 (99.999%), никель электролитический (99.9%), алюминий марки AP (99.9%). В качестве эталонного вещества применяли вольфрам класса A2 (99.96%).

Экспериментально полученные значения $\Delta_m \bar{H}_{\text{Al}}$ (кДж/моль) показаны на рис. 1. Концентрационные зависимости этих величин для сплавов указанных лучевых сечений в исследованном интервале составов при 1800 К описываются степенными полиномами:

$$\Delta_m \bar{H}_{\text{Al}} = (1 - x_{\text{Al}})^2(a + bx_{\text{Al}} + cx_{\text{Al}}^2 + dx_{\text{Al}}^3), \quad (1)$$

$$\Delta_m H = (1 - x_{\text{Al}})(a' + b'x_{\text{Al}} + c'x_{\text{Al}}^2 + d'x_{\text{Al}}^3 + f'x_{\text{Al}}^4), \quad (2)$$

коэффициенты которого представлены в табл. 1. Из рис. 1 и табл. 1 видно, что парциальные энтальпии смешения алюминия в сплавах $\text{Ge}_x\text{Ni}_{1-x}$ характеризуются значительными экзотермическими величинами. Из анализа величин парциальных для алюминия энтальпий смешения вдоль

трех исследованных экспериментально сечений установлено, что максимальные по абсолютной величине значения $\Delta_m \bar{H}_{\text{Al}}$ приходятся на сечение с соотношением $x_{\text{Ge}}/x_{\text{Ni}} = 0.3/0.7$. Наблюдается закономерное увеличение экзотермических парциальных энтальпий смешения алюминия при бесконечном разведении ($\Delta_m \bar{H}_{\text{Al}}^\infty$) с увеличением содержания никеля в исходных двойных сплавах. Так, для сечения с $x_{\text{Ge}}/x_{\text{Ni}} = 0.7/0.3$ величина $\Delta_m \bar{H}_{\text{Al}}^\infty$ составляет -37.9 ± 8.1 кДж/моль, а для $x_{\text{Ge}}/x_{\text{Ni}} = 0.3/0.7$ достигает -113.7 ± 8.2 кДж/моль. С ростом содержания алюминия в изученных тройных сплавах абсолютные величины $\Delta_m \bar{H}_{\text{Al}}$ уменьша-

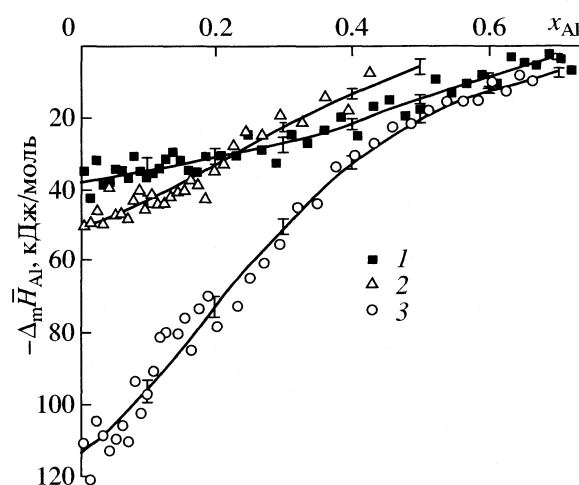


Рис. 1. Парциальные энтальпии смешения алюминия в расплавах тройной системы Ge–Ni–Al вдоль сечений с $x_{\text{Ge}}/x_{\text{Ni}} = 0.7/0.3$ (1), $0.5/0.5$ (2) и $0.3/0.7$ (3) при 1800 К, полученные экспериментально (точки) и рассчитанные для округленного состава по соответствующим аппроксимирующим полиномам (линии).

Таблица 1. Коэффициенты полиномов (1) и (2)

$x_{\text{Ge}}/x_{\text{Ni}}$	$-a$	$-b$	c	d	$-a'$	$-b'$	$-c'$	d'	f
0.7/0.3	37.85	21.68	–246.68	408.61	22.56	37.85	10.84	–82.23	102.15
0.5/0.5	51.13	40.50	192.51	0	35.15	51.13	20.25	64.17	0
0.3/0.7	113.67	111.80	701.38	–684.77	35.66	113.67	55.90	233.79	–171.19

ются практически до нуля в исследованной концентрационной области.

Интегральная энтальпия смешения ($\Delta_m H$) тройных расплавов Ge–Ni–Al в области концентраций $0 < x_{\text{Al}} \leq 0.5$ –0.7 была рассчитана из парциальных для алюминия по методу Даркена. Для такого расчета необходимы данные по интегральным энтальпиям базисной двойной системы Ge–Ni. Так как специфика проведения наших экспериментов в тройной системе состояла в предварительном получении в начале каждого опыта исходного двойного сплава необходимого состава $\text{Ge}_x\text{Ni}_{1-x}$, то параллельно были определены также парциальные энтальпии смешения никеля в расплавах двойной системы Ge–Ni. Результаты трех опытов показаны на рис. 2а, из которого видна хорошая воспроизводимость наших экспериментальных данных. Для всей концентрационной области они описаны полиномом

$$\Delta_m \bar{H}_{\text{Ni}}, \text{кДж/моль} = (1 - x_{\text{Ni}})^2(-75.96 - 245.97x + 903.17x_{\text{Ni}}^2 - 4254.23x_{\text{Ni}}^3 + 4363.10x_{\text{Ni}}^3), \quad (3)$$

по которому затем были рассчитаны полиномы для аппроксимации концентрационных зависимостей интегральной

$$\Delta_m H, \text{кДж/моль} = (1 - x_{\text{Ni}})(-75.96x_{\text{Ni}} - 122.99x_{\text{Ni}}^2 + 301.06x_{\text{Ni}}^3 - 1063.56x_{\text{Ni}}^4 + 872.62x_{\text{Ni}}^5) \quad (4)$$

и парциальной для германия энтальпии смешения (рис. 2а, сплошные линии).

На рис. 2а проведено также сопоставление полученных нами значений $\Delta_m H$ системы Ge–Ni с литературными, определенными также методом калориметрии: для жидких сплавов при 1773 [3, 4], 1288 К [5] и для твердых германидов никеля $\Delta_f H$ при 298 К [6]. Можно констатировать удовлетворительное согласие между приведенными данными, что свидетельствует о достоверности полученных нами величин термодимических свойств тройных сплавов системы Ge–Ni–Al.

По уравнению (4) определены значения интегральной энтальпии смешения для двойных сплавов системы Ge–Ni, которые были положены в расчет величин $\Delta_m H$ жидких сплавов изученных лучевых сечений тройной системы Ge–Ni–Al. Зна-

чения $\Delta_m \bar{H}_{\text{Al}}$ и $\Delta_m H$ расплавов системы Ge–Ni–Al для округленного состава и с доверительными интервалами, равными двум среднеквадратичным отклонениям аппроксимирующей функции, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Парциальные для алюминия и интегральные энтальпии смешения (кДж/моль) для расплавов тройной системы Ge–Ni–Al вдоль сечений с $x_{\text{Ge}}/x_{\text{Ni}} = \text{const}$ при 1800 К

x_{Al}	$-\Delta \bar{H}_{\text{Al}} \pm 2\sigma$	$-\Delta H \pm 2\sigma$
$x_{\text{Ge}}/x_{\text{Ni}} = 0.7/0.3$		
0.0	37.85 ± 8.10	22.56 ± 0.38
0.1	34.08 ± 2.98	23.87 ± 0.68
0.2	31.22 ± 2.81	24.85 ± 1.02
0.3	27.20 ± 2.05	25.40 ± 1.18
0.4	21.54 ± 1.62	25.25 ± 1.37
0.5	14.82 ± 1.27	24.04 ± 1.56
0.6	8.22 ± 0.76	21.48 ± 1.43
0.7	3.04 ± 0.80	17.41 ± 2.18
$x_{\text{Ge}}/x_{\text{Ni}} = 0.5/0.5$		
0.0	51.13 ± 4.50	35.15 ± 0.53
0.1	43.14 ± 1.68	36.36 ± 0.67
0.2	32.98 ± 1.68	36.54 ± 0.86
0.3	22.52 ± 1.35	35.41 ± 1.00
0.4	13.15 ± 1.44	32.84 ± 1.36
0.5	5.81 ± 2.10	28.88 ± 2.50
$x_{\text{Ge}}/x_{\text{Ni}} = 0.3/0.7$		
0.0	113.67 ± 8.22	35.66 ± 0.85
0.1	96.01 ± 3.03	42.63 ± 1.11
0.2	72.61 ± 2.81	47.23 ± 1.42
0.3	50.26 ± 2.11	48.91 ± 1.58
0.4	32.40 ± 1.82	47.70 ± 1.86
0.5	19.96 ± 1.36	43.97 ± 2.00
0.6	12.19 ± 0.87	38.27 ± 1.95
0.7	7.48 ± 1.31	31.06 ± 3.74

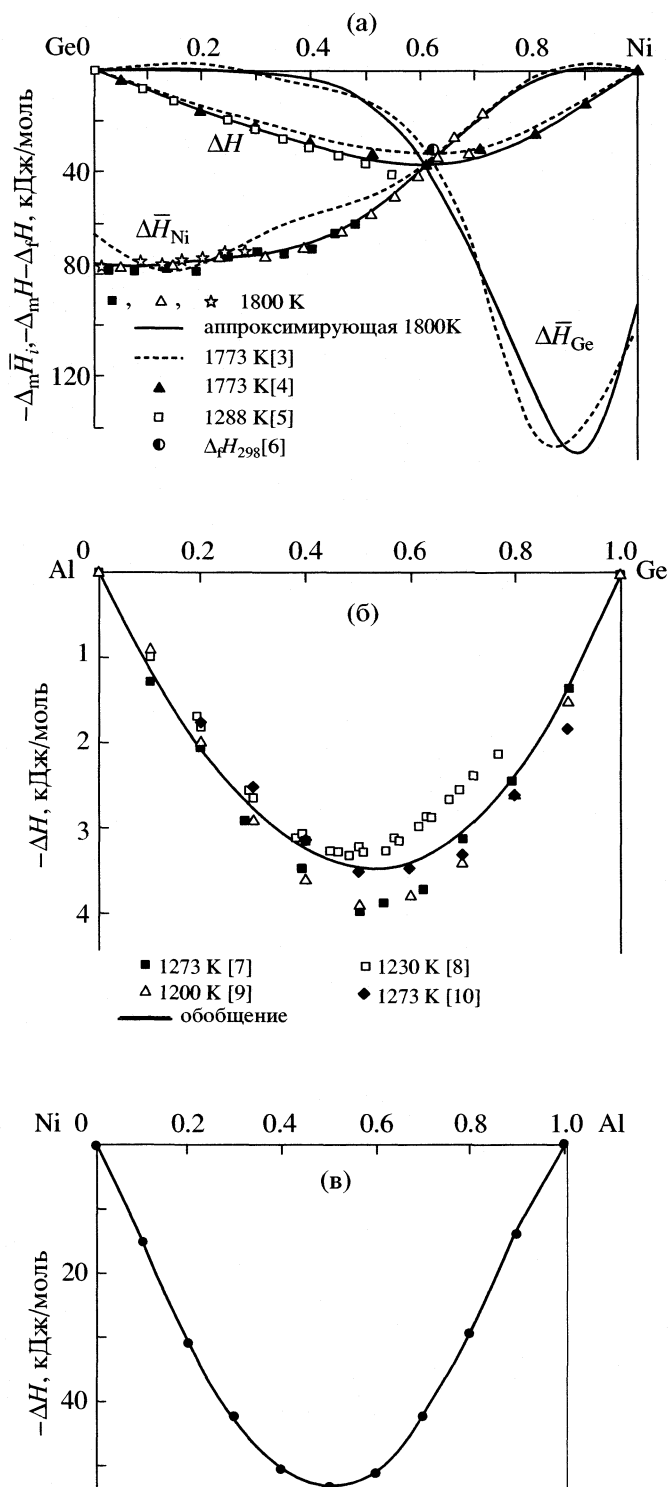


Рис. 2. Термодинамические свойства сплавов двойных систем (а – Ge–Ni; б – Ge–Al; в – Ni–Al) по литературным и нашим данным.

Образование сплавов в исследованной области концентраций характеризуется отрицательными значениями $\Delta_m H$, которые по абсолютной величине существенно возрастают при увеличении со-

держания Ni в исходных двойных сплавах Ge_xNi_{1-x} . С увеличением содержания алюминия в тройных сплавах вдоль исследованных сечений наблюдается сначала постепенное нарастание экзотермических величин $\Delta_m H$ с достижением экстремума, а затем их уменьшение. Максимальные значения также относятся к сечению $x_{Ge}/x_{Ni} = 0.3/0.7$ ($\Delta_m H_{extr} = -48.9 \pm 1.6$ кДж/моль при $x_{Al} = 0.3$).

Для построения изолиний $\Delta_m H$ сплавов тройной системы Ge–Ni–Al и последующего анализа их хода необходимы данные о величине и характере межчастичного взаимодействия компонентов в соответствующих граничных двойных системах. На рис. 2 приведены термодинамические данные для двойных систем Ge(Al)–Ni и Ni–Al, известные из литературы и полученные нами.

Ge–Ni. Согласно диаграмме состояния, германий и никель образуют несколько соединений, что свидетельствует о сильном межчастичном взаимодействии разноименных компонентов. Анализ всех имеющихся данных по термодинамическим свойствам сплавов этой системы (рис. 2а) показал, что энтальпии смешения являются значительными экзотермическими величинами, экстремум которых (-37.9 кДж/моль) приходится на состав наиболее тугоплавкого конгруэнтно плавящегося соединения Ni_5Ge_3 ($x_{Ni} = 0.625$).

Ge–Al. Система простого эвтектического типа. На рис. 2б приведены литературные данные по энтальпиям смешения расплавов этой системы, определенные калориметрическим методом при практически одинаковых температурах. Данные всех авторов согласуются в пределах ошибки метода калориметрии. Поэтому нами проведена их совместная обработка и получен такой полином для всей концентрационной области (в кДж/моль):

$$\Delta_m H = -12.11x_{Ge} + 8.71x_{Ge}^2 + 3.40x_{Ge}^3, \quad (5)$$

согласно которому, величина минимальной энтальпии смешения составляет -3.77 кДж/моль при $x_{Al} = 0.475$.

Al–Ni. В соответствии с диаграммой состояния, в этой системе образуется несколько соединений, из которых наиболее тугоплавкое конгруэнтно плавящееся соединение – NiAl. В [11] проведено термодинамическое моделирование диаграммы состояния системы Al–Ni и проанализированы все известные на тот период термодинамические свойства твердых и жидких сплавов этой системы. Сопоставив их с полученными нами ранее данными [12] и вновь появившимися результата-

ми [13], мы получили обобщенные значения, которые аппроксимировали полиномом:

$$\Delta_m H, \text{ кДж/моль} = x_{\text{Al}}(1 - x_{\text{Al}})(-157.96 - 1186.55x_{\text{Al}} + 109.25x_{\text{Al}}^2 + 103.71x_{\text{Al}}^3), \quad (6)$$

по которому минимальное значение интегральной энтальпии смешения в системе Al–Ni составляет -52.7 кДж/моль при эквимолярном составе сплава (рис. 2в).

Учитывая полученные нами энтальпии смешения в тройной системе Ge–Ni–Al для трех изученных лучевых сечений, а также данные по термодинамическим свойствам двойных граничных систем, мы смогли построить изолинии $\Delta_m H$ с шагом 5 кДж/моль (рис. 3). Видно, что интегральные энтальпии смешения монотонно уменьшаются в направлении перехода от граничной двойной системы Ni–Al к системе Ge–Al. Изолинии $\Delta_m H$ четко ориентированы на двойную систему Al–Ni, которая характеризуется наибольшей энтальпией смешения из всех трех граничных, образующих указанную тройную систему, и выходят на систему Ge–Ni, также имеющую значительные экзотермические величины $\Delta_m H$. Максимальное взаимодействие между компонентами в этих тройных расплавах наблюдается вдоль сечения NiAl–Ni₅Ge₃, о чем свидетельствуют наибольшие по абсолютной величине экзотермические значения $\Delta_m H$ в области концентраций вблизи никелевого угла концентрационного треугольника.

Термодинамические свойства тройных систем, в которых тройное взаимодействие компонентов незначительно, с достаточной степенью точности можно рассчитать, исходя из данных о граничных двойных системах. Известно, что модель Бонье–Кабо [14] обеспечивает хорошие результаты при описании термодинамических свойств тройных систем, если в двух граничных двойных системах наблюдается сильное взаимодействие между компонентами, а третья – близка к идеальной и может быть описана моделью регулярного раствора. В нашем случае взаимодействие в системе Ge–Al значительно слабее, чем в системах Ge–Ni и Ni–Al. Мы рассчитали значения $\Delta_m H$ в системе Ge–Ni–Al, используя концентрационные зависимости энтальпий смешения двойных граничных систем в виде полиномов (3)–(6). На рис. 3 представлены экспериментальные и рассчитанные изолинии $\Delta_m H$ для системы Ge–Ni–Al. Как видно, результаты расчета хорошо согласуются с данными эксперимента. Это подтверждает удачный выбор модели и указывает на незначительное тройное взаимодействие в исследуемой системе. Некоторое различие в форме экспериментальных и рассчитанных изолиний можно объяснить различной

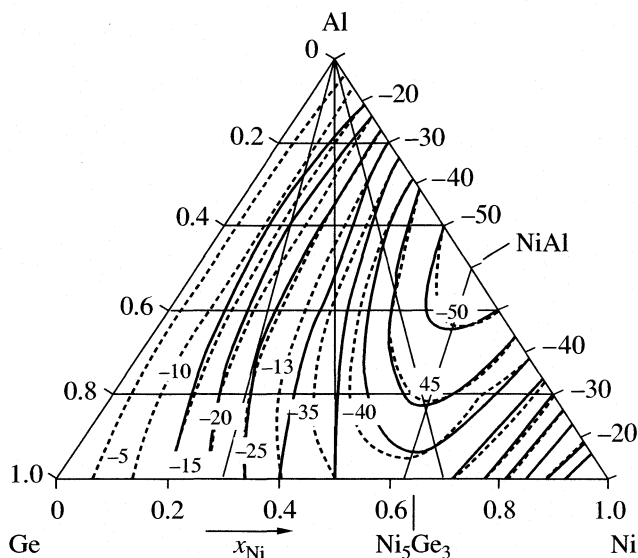


Рис. 3. Изолинии интегральных энтальпий смешения в расплавах системы Ge–Ni–Al, определенные методом калориметрии при 1800 К (сплошные линии) и рассчитанные по модели Бонье–Кабо (пунктир), кДж/моль.

интенсивностью межчастичного взаимодействия в граничных двойных системах Ge–Ni и Ni–Al, тогда как метод Бонье–Кабо считает вклад этих систем в свойства тройных одинаковым.

В литературе есть сведения о существовании в системе Ge–Ni–Al тройного соединения Ni₄AlGe при 773 К [15]. Поскольку наш эксперимент проведен при значительно более высокой температуре (1800 К), и указанное соединение не отразилось на форме поверхности энтальпии смешения, есть основания предположить, что оно разлагается при невысоких температурах, т.е. плавится incongruently.

Таким образом, установленное термодинамическое поведение расплавов исследованных сечений тройной системы Ge–Ni–Al свидетельствует о том, что основной вклад в энергетику сплавообразования вносит взаимодействие компонентов в граничных двойных системах Ge–Ni и Ni–Al, причем влияние второй системы превалирует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белобородова Е.А., Каниболоцкий Д.С., Зиневич Т.Н. и др. // Расплавы. 1999. № 4. С. 22.
2. Дубина В.Н., Белобородова Е.А., Зиневич Т.Н., Котова Н.В. // Там же. 2002. № 4. С. 63.
3. Шлапак А.Н., Белобородова Е.А., Баталин Г.И. // Укр. хим. журн. 1980. Т. 46. № 2. С. 209.
4. Есин Ю.О., Завьялов В.К., Петрушевский М.С. и др. // Теория и технология металлургических процессов. Новосибирск: Наука, 1974. С. 96.

5. *Castanet R.* // J. Chem. Thermodynamics. 1979. V. 11. № 9. P. 913.
6. *Meschel S.V., Kleppa O.J.* // J. Alloys. Comp. 2001. V. 321. № 1. P. 183.
7. *Predel B., Stein D.W.* // Z. Metallkunde. 1971. B. 62. № 6. S. 499.
8. *Eslami H., Muggianu Y.M., Gambino M., Bros J.P.* // J. Less-Common Met. 1979. V. 64. № 1. P. 31.
9. *Wilder T.C.* // Trans. Met. Soc. AIME. 1966. V. 236. № 1. P. 88.
10. *Баталин Г.И., Белобородова Е.А.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 3. С. 781.
11. *Ansara I., Dupin N., Lukas H.L., Sundman B.* // J. Alloys and Comp. 1997. V. 247. P. 20.
12. *Судавцова В.С., Шаркина Н.О., Шувалов А.В.* // Расплавы. 1990. № 1. С. 97.
13. *Grigorovitch K.V., Krylov A.S.* // Thermochemica Acta. 1998. V. 314. P. 255.
14. *Bonnier E., Caboz R.* // Compt. Rend. 1960. V. 250. P. 527.
15. Ternary Alloys / Ed. by G. Petzov, G. Effenberg. 1993. V. 6. P. 43.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

541.11+547.26'118

ТЕРМОХИМИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ: ЭМПИРИЧЕСКИЙ ПОДХОД

© 2005 г. Е. В. Сагадеев, Ю. Г. Сафина

Казанский государственный технологический университет

E-mail: sagadeev@list.ru

Поступила в редакцию 01.03.2004 г.

С использованием аддитивной схемы проанализированы экспериментальные значения энтальпий парообразования и образования 50 производных фосфорной-, тио- и дитиофосфорной кислот. Определены групповые вклады в энтальпии парообразования и образования, и на этой основе рассчитаны термохимические характеристики широкого ряда производных Р(IV).

Фосфорная (ортофосфорная) кислота и ее тио- и дитиопроизводные занимают особое место среди других органических производных четырехкоординированного атома фосфора. Интерес к этому классу соединений связан с их большой практической значимостью и проявляемой ими биологической активностью [1–3]. Однако, как следует из литературы, термохимия этих соединений и, в частности, такой раздел как термохимия парообразования и образования, изучена недостаточно. Между тем, знание энтальпии парообразования и образования производных позволяет оценить энергии связей, ответственные за реакционную способность соединений, а также за возможное проявление ими биологической активности [4, 5].

В связи со сложностью экспериментального определения термохимических характеристик про-

изводных Р (IV) в последнее время при изучении фосфорорганических соединений все большее значение приобретают эмпирические подходы, в частности, основанные на аддитивной схеме по групповым вкладам [6].

Продолжая исследования [6], в настоящей работе мы попытались собрать и проанализировать на основе аддитивного подхода полученные экспериментальные значения энтальпий испарения и образования производных четырехкоординированного атома фосфора: фосфатов, тиофосфорных кислот и тиофосфатов, дитиофосфорных кислот и дитиофосфатов. Все указанные производные Р (IV), для которых удалось найти необходимые экспериментальные данные, представлены в табл. 1:

$(\text{HO})_3\text{P}(\text{O})$	(1)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$	(2)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{F}$	(3)
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}(\text{O})$	(4)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}(\text{O})$	(5)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7)\text{P}(\text{O})$	(6)
$(\text{н-}\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{P}(\text{O})$	(7)
$(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{P}(\text{O})$	(8)
$(\text{н-}\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}(\text{O})$	(9)
$(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}(\text{O})$	(10)
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}(\text{O})$	(11)
$[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})]_2\text{O}$	(12)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{OH}$	(13)
$[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]\text{P}(\text{S})\text{OH}$	(14)
$[\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}]\text{P}(\text{S})\text{OH}$	(15)

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные энтальпии испарения и образования производных четырехкоординированного атома фосфора, кДж/моль (I – газовая фаза, II – конденсированное состояние)

№	$\Delta_v H^\circ$		$-\Delta_f H^\circ$			
	опыт	расчет	I (опыт)	I (расчет)	II (опыт)	II (расчет)
Фосфаты						
1	–	48.9	–	1256.3	1284.4 ^a	1305.2
2	41.8 ^b	54.0	–	1204.4	–	1258.4
				1205.8 ^b		
3	46.0 ^{b*}	46.0	1197.9 ^{b*}	1197.9	1243.9 ^г	1243.9
				1197.9 ^b		
4	51.5 ± 4.2 ^д	47.3	–	1076.8	–	1124.1
5	56.7 ^{e*}	56.6	1181.6 ^{b*}	1178.4	1240.6 ± 10.9 ^ж	1235.0
				1181.6 ^b		
6	62.9 ^e	58.7	–	1216.5	–	1275.2
7	65.3 ± 4.2 ^з	70.9	1250.6 ± 21.8 ^з	1241.2	1315.9 ± 21.3 ^з	1312.1
8	–	63.1	1289.5 ^{b*}	1292.7	1304.2 ± 9.6 ^б	1355.8
				1289.5 ^b		
9	85.0 ^{e*}	85.2	1382.8 ± 12.6 ^и	1303.9	1454.8 ± 11.3 ^и	1389.1
10	79.1 ± 5.0 ^д	93.5	1374.0 ^г	1396.8	1453.1 ± 33.1 ^к	1490.3
11	114.4 ^{л*}	114.4	714.9 ± 6.2 ^{л*}	714.9	829.3 ± 5.7 ^л	829.3
12	54.8 ^{б*}	54.8	2095.4 ^{b*}	2095.4	2150.2 ^г	2150.2
				2095.4 ^b		
Тиофосфорные кислоты и тиофосфаты						
13	104.9 ^м	120.7	–	–	–	–
14	121.8 ^{н*}	118.8	–	–	–	–
15	121.8 ^{м*}	124.8	–	–	–	–
16	66.6 ^{м*}	67.4	906.2 ^{г*}	906.2	972.8 ± 4.6 ^о	973.6
17	66.2 ^{м*}	65.4	–	873.5	–	938.9
18	88.4 ^м	71.5	–	902.4	–	973.9
Дитиофосфорные кислоты и дитиофосфаты						
19	56.3 ^{н*}	57.4	540.9 ± 19.9 ^и	581.5	597.2 ± 17.8 ^и	638.9
20	67.7 ^e	63.6	647.3 ± 12.5 ^{п*}	649.3	715.0 ^и	712.9
21	74.2 ^{н*}	73.1	633.6 ± 18.6 ^и	691.1	707.8 ± 16.0 ^и	764.2
22	68.8 ^{e*}	67.9	727.4 ± 14.8 ^{п*}	725.4	796.2 ^и	793.3
23	81.8 ^{e*}	82.6	–	733.0	–	815.6
24	77.8 ^{e*}	78.6	–	753.0	–	831.6
25	78.1 ^{e*}	77.5	–	767.3	–	844.8
26	66.0 ^e	61.6	646.2 ± 16.0 ^и	616.6	712.2 ^и	678.2
27	81.0 ^e	67.3	–	695.3	–	762.6
28	64.4 ^{н*}	64.2	–	620.4	–	684.6
29	72.3 ^e	66.4	–	658.5	–	724.9
30	81.4 ^e	67.7	–	645.5	–	713.2
31	87.5 ^e	69.3	–	697.8	–	767.1
32	72.9 ^e	77.4	–	735.5	–	812.9
33	71.8 ^{e*}	71.1	694.4 ^{п*}	695.7	766.2 ^п	766.8
34	71.5 ^{e*}	71.9	–	748.3	–	820.2
35	84.7 ^{e*}	85.0	–	813.7	–	898.7

Таблица 1. Окончание

№	$\Delta_f H^\circ$		$-\Delta_f H^\circ$			
	опыт	расчет	I (опыт)	I (расчет)	II (опыт)	II (расчет)
36	64.9 ^e	69.2	678.1 ^p	663.1	743.0 ^p	732.3
37	84.6 ^e	71.3	—	718.1	—	789.4
38	80.0 ^e	73.9	706.1 ^{p*}	704.9	786.1 ^p	778.8
39	88.9 ^e	71.7	—	668.4	—	740.1
40	87.7 ^e	73.3	—	720.7	—	794.0
41	75.1 ^e	81.4	—	758.3	—	839.7
42	109.7 ^c	111.6	891.8 ^{p, т}	960.8	1001.5 ^{p, т}	1072.4
43	104.9 ^c	107.5	913.3 ^{p, т}	980.9	1018.2 ^{p, т}	1088.4
44	108.1 ^c	106.4	926.8 ^{p, т}	995.1	1034.9 ^{p, т}	1101.5
45	142.3 ^н	180.8	1210.2 ± 24.4 ^{н*}	1208.6	1352.5 ± 28.4 ^н	1389.4
46	196.1 ^{н*}	196.5	1302.1 ± 23.8 ^н	1318.2	1498.2 ± 27.8 ^н	1514.7
47	191.7 ^{н*}	191.3	1350.9 ± 22.4 ^{н*}	1352.5	1542.6 ± 25.9 ^н	1543.8
48	208.8 ^н	206.1	1351.8 ± 22.5 ^н	1360.0	1560.6 ± 26.3 ^н	1566.1
49	169.2 ^н	185.1	1319.9 ± 22.6 ^н	1243.7	1489.1 ± 26.9 ^н	1428.8
50	164.5 ^н	187.7	1259.3 ± 21.0 ^н	1247.5	1423.8 ± 25.0 ^н	1435.2

^a – Данные [7], ^b – [8], ^в – [9], ^г – расчет по разности энтальпий образования (в газовой или конденсированной фазе) и энтальпий испарения [10], ^д – данные [11], ^е – [12], ^ж – [13], ^з – [10], ^и – [14], ^к – [15], ^л – [16], ^м – [17], ^н – [18], ^о – [19], ^п – [20], ^p – настоящей работы, ^с – [21], ^т – величина $\Delta_f H$ определена при 348 К.

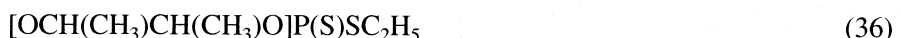
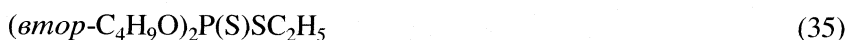
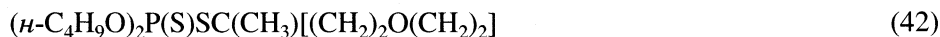
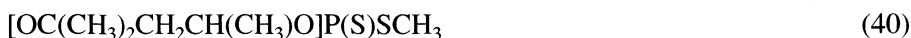
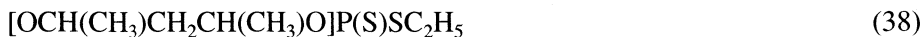


Таблица 2. Групповые вклады X_i для расчета энтальпии испарения соединений (кДж/моль), число экспериментальных точек (n) и стандартное отклонение (σ)

№	Инкремент	X_i	n	σ
1	PO-(O) ₂ (F)	-23.9	1	—
2	PO-(O) ₃	-48.3	2	0.05
3	O-(PO)(H) [6]	32.4	—	—
4	O-(C)(PO) [6]	25.5	2	0.13
5	O-(PO) ₂	11.6	1	—
6	2(O-(C)(PO)) + PO-(O) ₃ + O-(PO)(H)	35.1	—	—
7	2(O-(C)(PO)) + PO-(O) ₂ (F)	27.1	1	—
8	3(O-(C)(PO)) + PO-(O) ₃	28.2	2	0.05
9	3(O-(C _B)(PO)) + PO-(O) ₃	24.5	1	—
10	4(O-(C)(PO)) + 2PO-(O) ₃ + O-(PO) ₂	17.0	1	—
11	2(O-(C)(PS)) + PS-(O) ₃ + O-(PS)(H)	101.8	2	1.02
12	3(O-(C)(PS)) + PS-(O) ₃	39.0	2	0.25
13	2(O-(C)(PS)) + PS-(O) ₂ (S) + S-(PS)(H)	44.6	7	0.22
14	2(O-(C)(PS)) + PS-(O) ₂ (S) + S-(C)(PS)	42.3	3	0.15
15	C-(C)(CO)(S)(H)	74.3	2	0.13
16	Δ_5 [22]	6.4	—	0.16
17	Δ_6 [22]	6.4	—	0.16

Примечание. Сложный групповой вклад для инкремента 6 рассчитан из простых инкрементов; Δ_5 и Δ_6 — поправки на цикличность.



Экспериментальные значения энтальпий испарения и образования производных P(IV), использовавшиеся для расчета по аддитивной схеме фосфорсодержащих групповых вкладов в $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_v H^\circ$, помечены в табл. 1 звездочкой.

Полученные групповые вклады (инкременты) в энтальпию парообразования производных P(IV) и связанных с ним гетероатомов представлены в

табл. 2. Обозначение инкрементов дано согласно модифицированной в работе символике групповых вкладов, предложенной в [23]. Так, например, запись PO-(O)₃ означает фосфорильную группу, связанную с тремя атомами кислорода; O-(C)(PO) — атом кислорода, связанный с атомом углерода и фосфорильной группой и т.д. [23]. В табл. 2 для каждого инкремента приведены статистические

параметры (число реперных точек n и стандартное отклонение (σ)) их определения.

При анализе энтальпий испарения близких по строению производных P(IV) в процессе расчета групповых вкладов в $\Delta_v H^\circ$ учитывались только те значения инкрементов, которые обеспечивали минимальную величину стандартного отклонения усредненных значений групповых вкладов в табл. 2. Так, например, инкремент $[2(\text{O}-(\text{C})(\text{PS})) + \text{PS}-(\text{O})_2(\text{S}) + \text{S}-(\text{PS})(\text{H})]$, равный 44.6 кДж/моль, был получен исходя из энтальпий испарения семи дитиофосфорных кислот (19, 21–25, 28). Групповой вклад $[2(\text{O}-(\text{C})(\text{PS})) + \text{PS}-(\text{O})_2(\text{S}) + \text{S}-(\text{C})(\text{PS})]$, равный 42.3 кДж/моль, был рассчитан на основании $\Delta_v H^\circ$ трех дитиофосфатов (33–35).

С использованием рассчитанных (табл. 2) и приведенных в [6, 22] групповых вкладов в энтальпию испарения по программе Enthalpy [6] были рассчитаны значения $\Delta_v H^\circ$ всех соединений из табл. 1, в том числе соединений 6, 20, 26, 32, 36, 42–44, 48, не принимавшихся во внимание при расчете групповых вкладов. Как следует из табл. 1, в этом ряду также наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными значениями энтальпий испарения: абсолютная ошибка определения составляет 4.5–4.4 кДж/моль, относительная – 1.3–6.6% (табл. 1). Отсутствие полного соответствия между экспериментальными и расчетными значениями энтальпий парообразования соединений 2, 4, 7, 10, 13, 45 связано, по-видимому, с определенной неточностью экспериментального определения их значений $\Delta_v H^\circ$, поскольку близкие по строению соединения (соответственно 5, 6, 9, 14, 46) показывают хорошую сходимость экспериментальных и расчетных значений энтальпий испарения.

Как уже отмечалось ранее [6], в случае шестичленных циклических производных P(IV), чьи энтальпии испарения были получены по уравнению Соломонова [24] (по данным теплот растворения соединений в инертном органическом растворителе), возможно искажение экспериментальных значений $\Delta_v H^\circ$ вследствие конформационных превращений в процессе перехода вещества из конденсированной фазы в раствор [25]. Такого же рода конформационные превращения характерны и для тетраметилзамещенных пятичленных циклических соединений P(IV) [26]. Поэтому для производных четырехкоординированного атома фосфора (18, 29–31, 38–41, 49, 50, а также 27, 37), содержащих в своем составе цикл, именно расчетные значения энтальпий испарения в табл. 1 следует считать наиболее достоверными.

С целью расширения числа имеющихся экспериментальных данных по энтальпиям образования производных P(IV) нами на основе ранее опубликованных результатов термодимического изучения взаимодействия дитиокислот фосфора с

Таблица 3. Групповые вклады X_i для расчета энтальпии образования соединений в газовой фазе (кДж/моль), число экспериментальных точек (n) и стандартное отклонение (σ)

Инкремент	$-X_i$	n	σ
1	705.8	1	–
2	440.4	1	–
3	272.0 [27]	–	–
4	170.3 [27]	–	–
5	230.5	1	–
6	1052.9	–	–
7	1046.4	1	–
8	951.2	2	1.06
9	910.1	1	–
10	1792.4	1	–
12	679.0	1	–
13	497.8	2	0.66
14	478.8	2	0.40
15	–114.6	2	0.54
16	–25.1 [28]	–	–
17	–4.2 [29]	–	–

Примечание. Инкременты 1–17 и обозначения см. табл. 2.

триэтилфосфитом и с 4-метилентетрагидропираном [21] были определены величины $\Delta_f H^\circ$ шести дитиофосфатов (33, 36, 38 и 42–44) (табл. 1). Энтальпии образования соединений 42–44 были получены при повышенной температуре (348 К) и приведены без перерасчета на стандартные условия, так как в работе [20] было показано, что в интервале 310–370 К теплоемкости производных дитиофосфорных кислот не зависят от температуры.

Рассчитанные значения групповых вкладов в энтальпию образования производных P(IV) приведены в табл. 3. Полное отсутствие экспериментальных данных по энтальпиям образования тиофосфорных кислот (13–15) сделало невозможным расчет группового вклада № 11 в $\Delta_f H^\circ$. Значения некоторых полученных фосфорсодержащих групповых вкладов в энтальпию образования (табл. 3) совпадают с ранее рассчитанными инкрементами [27].

Анализ значений группового вклада № 14 (табл. 3) в энтальпию образования для ряда дитиофосфатов (33, 36, 38, 42–44) показал, что этот инкремент для соединений 42–44 существенно меньше по абсолютной величине, чем для соединений 33, 36, 38. Как известно, значения групповых вкладов могут использоваться в качестве критерия оценки точности определения термодимических характеристик в рядах соединений [6, 30]. Проанализировав полученные значения группового вклада № 14 в энтальпию образования, мож-

но сделать вывод о том, что определенные в работе [21] тепловые эффекты реакции взаимодействия дитиокислот фосфора с 4-метилентетрагидропираном занижены. Соответственно занижены и рассчитанные по теплотам реакций энтальпии образования дитиофосфатов 42–44. Поэтому именно расчетные значения энтальпий образования этих соединений в табл. 1, вычисленные по программе Enthalpy [6] (с использованием полученных нами (табл. 3) и в [28, 31] групповых вкладов), следует считать наиболее надежными.

В табл. 1 наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными и полученными по программе Enthalpy [6] расчетными значениями энтальпий образования производных P(IV). В числе прочих были также вычислены энтальпии образования соединений 7, 9, 10, 26, 36, 46, 48–50, не принимавшихся во внимание при расчете групповых вкладов. Абсолютная ошибка определения в этом ряду соединений составляет –76.2–9.4 кДж/моль, относительная – 0.8–5.8% (табл. 1).

Неполное соответствие расчетных и опытных значений энтальпий образования производных 19, 21 может быть объяснено, по-видимому, неточностью экспериментального определения $\Delta_r H^\circ$, так как их ближайшие структурные аналоги 20, 22 показывают вполне удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчетных данных.

Используемый эмпирический подход позволяет, таким образом, вычислять энтальпии испарения и образования широкого ряда производных фосфорной кислоты самого различного строения. Открываются возможности расчета энергетических параметров сложных биологических соединений, вплоть до фосфорилированных белков, сахаров, липидов и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982. 680 с.
2. Черкасов Р.А. // Строение и реакционная способность органических соединений. М.: Наука, 1978. С. 107.
3. Пудовик А.Н., Гурьянова И.В., Ишмаева Э.А. // Реакции и методы исследования органических соединений. М.: Химия, 1968. Т. 19. С. 848.
4. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967. 361 с.
5. Мортимер К. Теплоты реакций и прочность связей. М.: Мир, 1964. 287 с.
6. Сагадеев Е.В., Сафина Ю.Г. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1565.
7. Chase M.W. (Jr.) NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition. J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph 9. 1998. 1951 p.
8. Neale E., Williams L.T.D. // J. Chem. Soc. 1955. P. 2485.
9. Benson S.W., Cruickshank F.R., Golden D.M. et al. // Chem. Rev. 1969. V. 69. № 3. P. 279.
10. Cox J.D., Pilcher Y. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. N.Y.: Acad. Press, 1970. 643 p.
11. Evans D.P., Davies W.C., Jones W.J. // J. Chem. Soc. 1930. P.1310.
12. Ovchinnikov V.V., Brus'ko V.V., Sobanov A.A. // Thermochim. Acta. 1994. V. 233. P. 153.
13. Bedford A.F., Mortimer C.T. // J. Chem. Soc. 1960. P. 1622.
14. Старостин А.Д., Николаев А.В., Афанасьев Ю.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. № 8. С. 1303.
15. Николаев А.В., Афанасьев Ю.А., Старостин А.Д. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. С. 351.
16. Kirklin D.R., Domalski E.S. // J. Chem. Thermodyn. 1989. V. 21. № 5. P. 449.
17. Ovchinnikov V.V., Lapteva L.I., Sagadeev E.V., Konov-alov A.I. // Thermochim. Acta. 1996. V. 288. P. 105.
18. Ситникова Е.Ю. Термохимия некоторых моно-, ди-, и тетратиопроизводных четырехкоординированного атома фосфора. Дис. ... канд.хим. наук. Казань, 2000. 125 с.
19. Chernick C.L., Pedley J.D., Skinner H.A. // J. Chem. Soc. 1957. P. 1851.
20. Брусько В.В. Термохимия циклических производных дитиофосфорной, фосфористой и метилфосфоновой кислот: Дис. ... канд. хим. наук. Казань, 1994. 112 с.
21. Овчинников В.В., Лаптева Л.И., Коновалов А.И. // Докл. АН. 1995. Т. 341. № 2. С. 216.
22. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 215 с.
23. Benson S.W., Buss J.H. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 3. P. 546.
24. Соломонов Б.Н., Коновалов А.И. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 1. С. 45.
25. Клочков В.В., Аганов А.В., Самитов Ю.Ю., Арбузов Б.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1985. № 2. С. 316.
26. Сафина Ю.Г., Малкова Г.Ш., Черкасов Р.А. // Журн общ. химии. 1991. Т. 61. № 3. С. 620.
27. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. 308 с.
28. Cohen N., Benson S.W. // Chem. Rev. 1993. V. 93. № 7. P. 2419.
29. Овчинников В.В., Сафина Ю.Г., Черкасов Р.А. // Журн общ. химии. 1990. Т. 60. № 5. С. 997.
30. Овчинников В.В., Сафина Ю.Г., Черкасов Р.А., Пудовик А.Н. // Журн общ. химии. 1988. Т. 58. № 9. С. 2081.
31. Cohen N. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25. № 6. P. 1411.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.881:536.7

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ВОДОРОДА В ГИДРАТИРОВАННЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ ВАНАДИЯ(V) И ТИТАНА(IV)

© 2005 г. В. Л. Волков, Г. С. Захарова

*Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург**E-mail: volkov@ihim.uran.ru*

Поступила в редакцию 09.03.2004 г.

Методом ЭДС определены зависимости $\Delta \bar{G}(\text{H}_2) = \Delta \bar{H}(\text{H}_2) - \Delta \bar{S}(\text{H}_2)T$ для гидратированных сложных оксидов ванадия (V) и титана (IV) состава $\text{V}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{30-0.5y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < y < 12$), полученных золь-гель методом. Подтверждено образование двух твердых растворов: рентгеноаморфного $\text{H}_x\text{V}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{30+0.5(x-y)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0.7 \leq x < 2$, $0 < y \leq 8$) и со структурой анатаза $\text{H}_x\text{Ti}_{12-y}\text{V}_y\text{O}_{24+0.5(x+y)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0.12 < x \leq 0.36$, $0 < y \leq 3$). Установлена корреляция изменений парциальных термодинамических величин водорода этих соединений, количества ионообменных протонов и электропроводности в зависимости от состава образцов.

Сложным оксидам титана и ванадия присущ комплекс свойств, благодаря которым они широко используются в различных отраслях науки и техники. Аэрогели этих соединений, полученные золь-гель методом, каталитически активны в процессе селективного восстановления NO аммиаком [1]. Оксидные ванадий-титановые пленки обладают анодно-катодным электрохромизмом [2, 3] и сенсорными свойствами по отношению к кислороду [4]. Бинарные и тройные ксерогели $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot \text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ использованы [5] в качестве активного компонента катода в ячейке с литиевым анодом и полимерным электролитом, работающей при 120°C. Важное место в синтезе данных материалов занимает золь-гель метод [2, 6–8]. Он позволяет получать мелкодисперсные порошки, волокна или тонкие пленки из растворов при температурах более низких, чем в случае традиционных твердофазных систем. Образующиеся при этом оксидные соединения содержат различные протонные группировки, которые влияют на фотоэлектрохимические свойства [9], фотокаталитическую активность [10] и электродный потенциал диоксида титана [11].

Для приготовления гидратированных оксидов ванадия и титана часто используют метод гидролиза соответствующих алкоксидов [7], который может быть совмещен с использованием пероксидного раствора ванадия [6, 8]. Полученные при этом образцы содержат значительное количество четырехвалентного ванадия. Путем разложения смешанных пероксидных растворов ванадия и титана синтезированы порошки и пленки сложных оксидов состава $\text{V}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{30-0.5y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < y < 12$), где, по данным РЭС, V^{4+} не обнаружен [12].

При $0 \leq y \leq 8$ образуется фаза со слоистой структурой поливанадиевой кислоты $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31-8} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [6], и в интервале $9 \leq y < 12$ существует твердый раствор с несовершенной структурой анатаза. Эти соединения содержат ионообменные протоны, количество которых немонотонно уменьшается с увеличением степени замещения ванадия на титан. Объяснение наблюдаемых свойств гидратов возможно при дополнительном рассмотрении их термодинамических функций. Однако для данного типа веществ они не изучены.

В связи с этим, основной целью настоящей работы являлось определение парциальных термодинамических свойств водорода гидратированных сложных оксидов ванадия (V) и титана (IV) в зависимости от их состава.

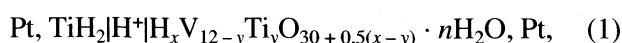
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза образцов использовали V_2O_5 , TiH_2 и 30%-ный пероксид водорода марки “х.ч.”. Оксид ванадия(V) и дигидрид титана растворяли в перексиде водорода, полученные растворы смешивали в соответствующих стехиометрических количествах, нагревали до $70 \pm 5^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре до полного разложения пероксидных соединений и высушивания. Количество активных протонов в гидратах (H_x) определяли методом ионного обмена в 1 М растворе KCl и последующего химического анализа осадка и жидкой фазы. Согласно этим результатам общую химическую формулу твердых растворов можно представить в виде $\text{H}_x\text{V}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{30+0.5(x-y)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где величина x зависит от степени замещения ванадия на титан [12].

Фазовый состав синтезированных веществ устанавливали ИК-спектроскопическим (Specord75IR) и рентгенографическим (ДРОН-2 с CuK_α -излучением) методами. Содержание воды в образцах определяли по результатам термического анализа на дериватографе Q-1000. Исследования проводили на таблетках гидратов, спрессованных под давлением $\sim 10^9$ Па. Высокая плотность образцов обеспечивалась их пластичностью и текучестью, что было замечено при прессовании.

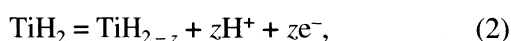
Электропроводность таблеток с втертыми графитовыми и прижимными платиновыми контактами определяли путем измерения иммитансов полных проводимостей в режиме параллельного соединения активной проводимости и емкости цифровым прибором Е-7-12 на переменном токе с частотой 1 МГц в атмосфере воздуха с относительной влажностью 12%. Проводимость, соответствующую геометрической емкости ячейки и сопротивлению проводов (4.2×10^{-2} См), измеренную без образца, вычитали из полученного значения активной проводимости гидратов.

Термодинамические функции водорода в гидратированных оксидах ванадия и титана определяли из результатов измерений ЭДС ячейки

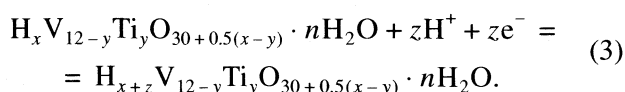


которая находилась в герметичном корпусе с минимально возможным объемом. В качестве твердого протонпроводящего электролита [13] использовали таблетки кремневольфрамовой кислоты $\text{H}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{42} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ марки “ч.д.а.”. Методика проведения этих исследований и обработка экспериментальных данных описаны в [14]. Равновесные значения ЭДС достаточно быстро устанавливались при высоких температурах и в процессе охлаждения системы. Однако при последующем нагревании установление равновесий кинетически затруднено.

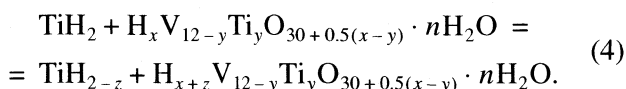
В электрохимической ячейке протекали следующие потенциалобразующие процессы: на левом электроде



на правом электроде



Суммарная реакция в элементе следующая



ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно результатам фазового анализа образцов [12] на основе слоистой структуры полива-

надиевой кислоты существует твердый раствор замещения ванадия на титан общей формулы $\text{H}_x \text{V}_{12-y} \text{Ti}_y \text{O}_{30+0.5(x-y)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (β) ($0.7 \leq x < 2$, $0 < y \leq 8$, $8.6 \leq n \leq 14.6$). При $y = 5$ на ИК-спектре этой фазы становится заметной полоса вблизи $670\text{--}640\text{ см}^{-1}$, достигающая максимальной интенсивности для состава $y = 8$ и соответствующая 670 см^{-1} . Она относится к антисимметричным валентным колебаниям мостиков Ti--O--Ti и V--O--Ti . Гидратированный диоксид титана имеет искаженную структуру анатаза и состав $\text{TiO}_{1.9}(\text{OH})_{0.2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_{0.02} \text{TiO}_{1.92}(\text{OH})_{0.18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [12]), который совпадает с данными [15]. После измерения ЭДС он содержит примесь брукита и рутила (рис. 1), что согласно [16] является следствием влияния ионов водорода на активизацию мостиковых связей Ti--O--Ti , приводящую к структурным изменениям гидрата. Замещение титана на ванадий в $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ стабилизирует структуру анатаза до состава $\text{V}_3\text{Ti}_9\text{O}_{25.5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а при дальнейшем увеличении V^{5+} образец становится рентгеноаморфным (рис. 1). Область существования твердого раствора с искаженной структурой анатаза описывается химической формулой $\text{H}_x \text{Ti}_{12-y} \text{V}_y \text{O}_{24+0.5(x+y)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (γ) ($0.12 < x \leq 0.36$, $0 < y \leq 3$, $9.2 \leq n \leq 16$).

Предварительными исследованиями установлено, что температурные зависимости электропроводности соединений в координатах Аррениуса близки к прямолинейным при нагревании до $T \leq 373\text{ К}$ (рис. 2). При более высокой температуре происходит дегидратация гидратов и изменение протонной проводимости вследствие нарушения системы водородных связей. В связи с этим определение термодинамических свойств проводили в интервале температур линейной зависимости $\lg \sigma - 1/T$. Полученные результаты для основных составов гидратов приведены на рис. 3 и в таблице. Коэффициент линейной корреляции установленных функций равен 0.99. Изменение парциальной энергии Гиббса водорода в зависимости от соотношения ванадия и титана в образцах монотонно (рис. 4). С увеличением количества ионов титана в твердом растворе $\text{H}_x \text{V}_{12-y} \text{Ti}_y \text{O}_{30+0.5(x-y)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (β) величина $\Delta \bar{G}(\text{H}_2)$ уменьшается до состава $y = 2$. В интервале $2 < y \leq 4$ она увеличивается и до $y = 7$ практически не изменяется. После этого $\Delta \bar{G}(\text{H}_2)$ уменьшается прямо пропорционально росту содержания титана в образцах, что является следствием образования структур на основе диоксида титана.

Парциальные значения $\Delta \bar{H}(\text{H}_2)$ и $\Delta \bar{S}(\text{H}_2)$, взятые из зависимостей $\Delta \bar{G}(\text{H}_2) = \Delta \bar{H}(\text{H}_2) - \Delta \bar{S}(\text{H}_2)T$, максимальны по абсолютной величине для образцов состава $y = 2$ и 8 (рис. 4). Проведенные ранее исследования слоистых твердых растворов $\text{H}_x \text{V}_{12-y} \text{Ti}_y \text{O}_{31 \pm \delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($T = \text{Mo, W, Ti}$) [6, 12, 14, 17, 18] свидетель-

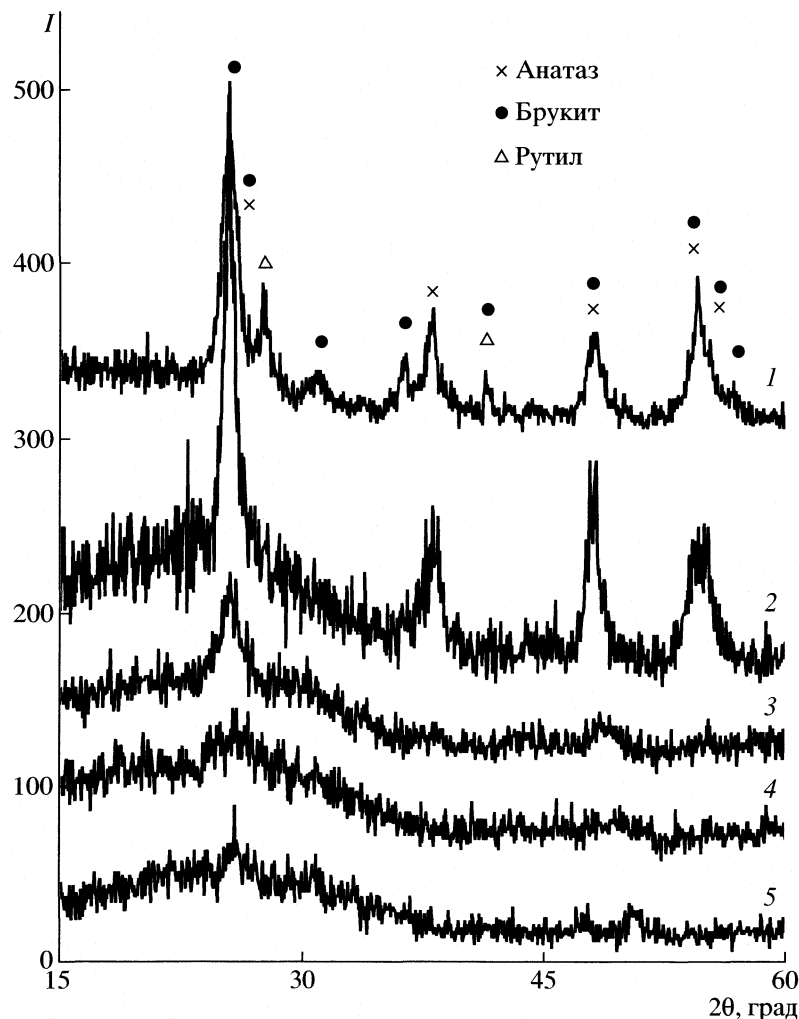


Рис. 1. Дифрактограммы образцов после измерений ЭДС состава $H_xV_{12-y}Ti_yO_{30+0.5(x-y)} \cdot nH_2O$, где $y = 12$ (1), 11 (2), 9 (3), 8 (4) и 2 (5), I – интенсивность.

ствуют о совместном упорядочении ионов элемента Т и водорода в образцах состава $y = 2$. В связи с этим вполне вероятно, что подобные структурные изменения происходят с ионами V^{5+} и H^+ в соединении $H_{0.7}V_4Ti_8O_{26.35} \cdot nH_2O$. Поэтому для данного гидрата сложного оксида ванадия (V) и титана (IV) величины $\Delta \bar{H}(H_2)$ и $\Delta \bar{S}(H_2)$ экстремальны. С появлением γ -фазы твердого раствора на основе искаженной структуры анатаза наблюдается уменьшение $\Delta \bar{G}(H_2)$. Отрицательное значение $\Delta \bar{G}(H_2)$ увеличивается обратно пропорционально количеству ванадия в этом соединении. Величина $\Delta \bar{H}(H_2)$ в пределах области гомогенности γ -фазы практически постоянна, а изменение $\Delta \bar{S}(H_2)$ с составом свидетельствует об отсутствии порядка в расположении ионов водорода.

Парциальные термодинамические функции водорода гидрата $TiO_{1.9}(OH)_{0.2} \cdot nH_2O$ (таблица) относятся к интервалу температур 293–338 К. Выше 338 К зависимость $\lg \sigma - 1/T$ отклоняется от прямой, и вследствие дегидратации образца проводимость начинает медленно уменьшаться. При этом структура анатаза частично распадается с образованием брукита и рутила (рис. 1).

Анализируя полученные результаты, следует отметить, что они хорошо коррелируют с изменениями количества ионообменных протонов и электропроводности в зависимости от состава гидратов (рис. 5). Резкому увеличению количества ионообменных протонов при $y = 8$ соответствуют экстремальные величины $\Delta \bar{H}(H_2)$ и $\Delta \bar{S}(H_2)$ (рис. 4). Электропроводность образцов уменьшается с понижением содержания протонов и ростом количества титана в сложных оксидах. Вблизи $y = 2$

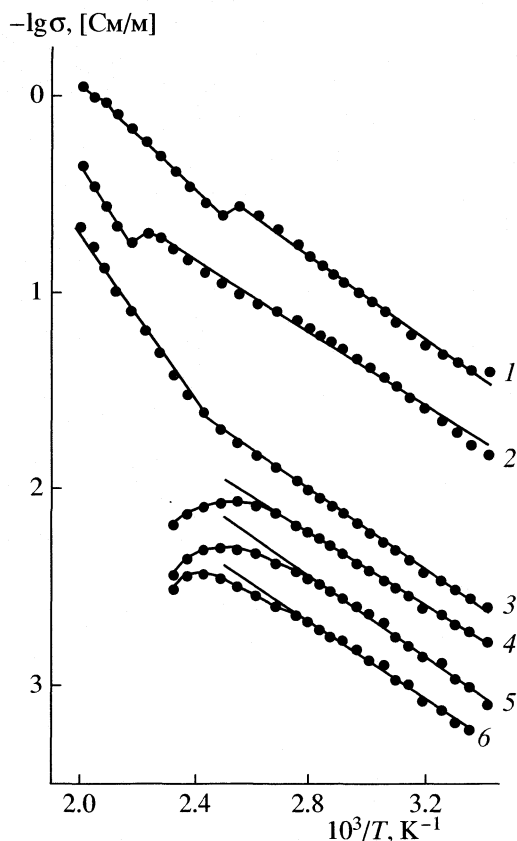


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности образцов состава $H_xV_{12-y}Ti_yO_{30+0.5(x-y)} \cdot nH_2O$, где $y = 0$ (1), 1 (2), 2 (3), 9 (4), 11 (5) и 8 (6).

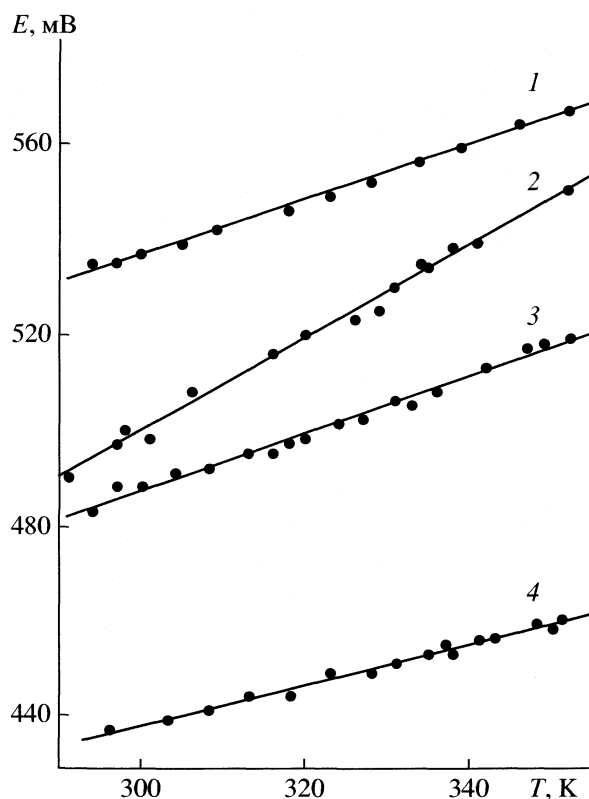


Рис. 3. Температурные зависимости ЭДС электрохимической ячейки для образцов состава $H_xV_{12-y}Ti_yO_{30+0.5(x-y)} \cdot nH_2O$, где $y = 6$ (1), 8 (2), 2 (3) и 10 (4).

имеется изгиб на зависимости $\lg \sigma - y$. Проводимость соединения $H_{0.7}V_4Ti_8O_{26.35} \cdot nH_2O$ минимальна. Для твердого раствора с искаженной структу-

рой анатаза она увеличивается с ростом содержания ионообменных протонов при замещении титана на ванадий. Согласно исследованиям РЭС

Результаты определения зависимостей $\Delta \bar{G}(H_2) = \Delta \bar{H}(H_2) - \Delta \bar{S}(H_2)T$ гидратированных сложных оксидов состава $H_xV_{12-y}Ti_yO_{30+0.5(x-y)} \cdot nH_2O$ ($290 \leq T < 353$ K)

x	y	$E \pm 1, \text{ мВ}$	$\Delta \bar{G}(H_2), \text{ кДж/моль}$
2.00	0	$(332.5 \pm 5.5) + (0.67 \pm 0.02)T$	$-(67.9 \pm 1.1) + (0.250 \pm 0.004)T$
1.53	1	$(244.0 \pm 5.0) + (0.89 \pm 0.02)T$	$-(85.0 \pm 0.9) + (0.293 \pm 0.004)T$
1.42	2	$(197.8 \pm 3.9) + (0.97 \pm 0.01)T$	$-(93.9 \pm 0.7) + (0.308 \pm 0.002)T$
1.23	3	$(285.1 \pm 8.5) + (0.79 \pm 0.02)T$	$-(77.1 \pm 1.6) + (0.274 \pm 0.004)T$
1.16	4	$(300.2 \pm 4.4) + (0.79 \pm 0.01)T$	$-(74.1 \pm 0.8) + (0.274 \pm 0.002)T$
1.05	5	$(332.2 \pm 5.4) + (0.69 \pm 0.02)T$	$-(68.0 \pm 1.0) + (0.254 \pm 0.004)T$
0.88	6	$(365.8 \pm 4.0) + (0.57 \pm 0.01)T$	$-(61.5 \pm 0.8) + (0.231 \pm 0.002)T$
0.77	7	$(401.0 \pm 3.6) + (0.44 \pm 0.01)T$	$-(54.7 \pm 0.7) + (0.206 \pm 0.002)T$
0.70	8	$(208.7 \pm 8.0) + (0.97 \pm 0.02)T$	$-(91.8 \pm 1.5) + (0.308 \pm 0.004)T$
0.34	9	$(314.8 \pm 3.3) + (0.52 \pm 0.01)T$	$-(71.3 \pm 0.6) + (0.221 \pm 0.002)T$
0.24	10	$(311.0 \pm 4.4) + (0.42 \pm 0.01)T$	$-(72.1 \pm 0.8) + (0.202 \pm 0.002)T$
0.13	11	$(310.3 \pm 4.9) + (0.35 \pm 0.02)T$	$-(72.2 \pm 1.0) + (0.189 \pm 0.004)T$
0.16	12	$(23.3 \pm 9.3) + (1.12 \pm 0.03)T$	$-(127.6 \pm 1.8) + (0.337 \pm 0.006)T$

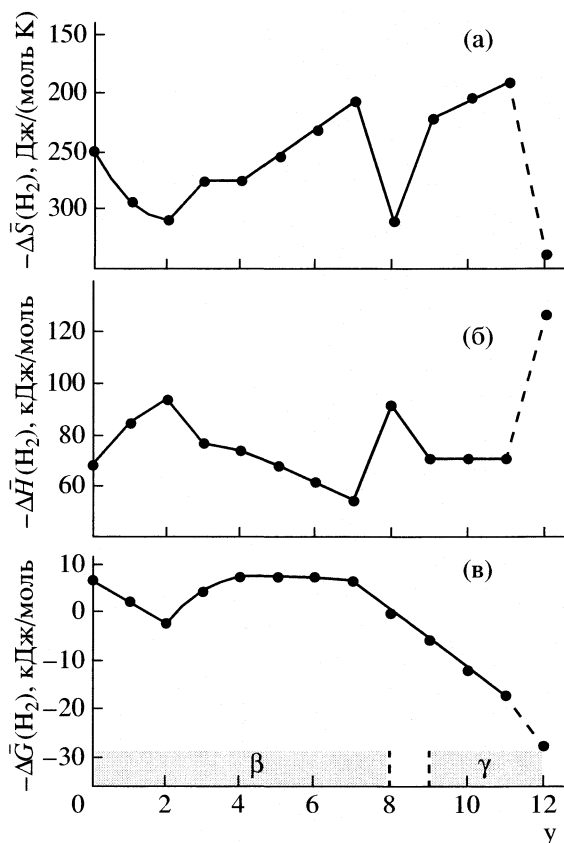


Рис. 4. Зависимости: а – $\Delta \bar{S}(\text{H}_2)$, б – $\Delta \bar{H}(\text{H}_2)$, в – $\Delta \bar{G}(\text{H}_2)$ от состава образцов $\text{H}_x\text{V}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{30+0.5(x-y)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

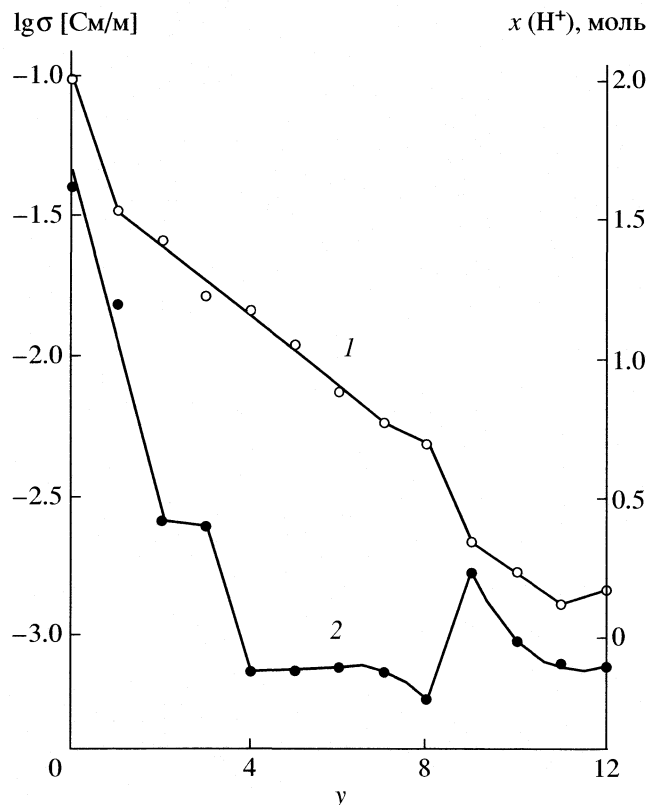


Рис. 5. Зависимости количества ионообменных протонов (1) [12] и $\lg \sigma$ при 293 К (2) от состава образцов $\text{H}_x\text{V}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{30+0.5(x-y)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

[12] синтезированные образцы не содержат ионов четырехвалентного ванадия. Поэтому перенос электрического заряда в данных веществах осуществляется ионами водорода.

Изменение парциальной энергии Гиббса водорода рентгеноаморфной β -фазы (кроме упорядоченных составов) имеет положительное, а для твердых растворов на основе искаженной структуры анатаза – отрицательное значение. Следовательно, наиболее вероятным является внедрение водорода в γ -фазу $\text{H}_x\text{Ti}_{12-y}\text{V}_y\text{O}_{24+0.5(x+y)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При этом в температурном интервале исследований $\Delta \bar{G}(\text{H}_2)$ определяется величиной изменения парциальной энтропии водорода. Значение $\Delta \bar{H}(\text{H}_2)$ этого соединения практически не зависит от состава образца. Для рентгеноаморфного твердого раствора $\text{H}_x\text{V}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{30+0.5(x-y)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ величина $\Delta \bar{G}(\text{H}_2)$ определяется изменениями $\Delta \bar{H}(\text{H}_2)$ и $\bar{S}(\text{H}_2)$ при замещении ванадия на титан.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследова-

ний (код проекта № 03-03-32104) и РФФИ–ГФЕН Китая (код проекта № 03-03-39009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schneider M., Maciejewski M., Tschudin S. et al. // J. Catal. 1994. V. 149. № 2. P. 326.
2. Ozer N., Sabuncu S., Cronin J. // Thin Solid Films. 1999. V. 338. № 1–2. P. 201.
3. Surca A., Bencic S., Orel B., Pihlar B. // Electrochem. Acta. 1999. V. 44. № 18. P. 3075.
4. Zhuikov S., Wlodarski W., Li Y. // Sensors and Actuators. 2001. V. B77. № 2. P. 494.
5. Davies A., Hobson R.J., Hudson H.L. et al. // J. Mater. Chem. 1996. V. 6. № 1. P. 49.
6. Волков В.Л., Захарова Г.С., Бондаренко В.М. Ксерогели простых и сложных поливанадатов. Екатеринбург: УрО РАН. 2001. 194 с.
7. Hirashima H., Kamimura S., Muratake R., Yoshida T. // J. Non-Crystall. Solids. 1988. V. 100. № 1–3. P. 394.
8. Ivanova T., Harizanova A., Surtchev M. // Mater. Lett. 2002. V. 55. № 5. P. 327.
9. Kozuka H., Takahashi Y., Zhao G., Yoko T. // Thin Solid Films. 2002. V. 358. № 1–2. P. 172.

10. *Muggli D.S., Falconer J.L.* // J. Catal. 1999. V. 181. № 1. P. 155.
11. *Hengerer R., Grätzel M.* // Chimia. 1999. V. 53. № 7–8. P. 381.
12. *Волков В.Л., Захарова Г.С., Кузнецов М.В. и др.* // Журн. неорганич. химии. 2002. Т. 47. № 2. С. 217.
13. *Ukshe E.A., Leonova L.S., Korosteleva A.I.* // Solid State Ionics. 1989. V. 36. № 3–4. P. 219.
14. *Волков В.Л., Захарова Г.С.* // Неорганич. материалы. 1996. Т. 32. № 6. С. 740.
15. *Thornton E.W., Harrison P.G.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1975. V. 71. № 3. P. 461.
16. *Беккерман Л.И., Бобыренко Ю.Я., Шейнкман А.И.* // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. № 1. С. 7.
17. *Денисова Т.А., Захарова Г.С., Волков В.Л., Плетнев Р.Н.* // Координац. химия. 1989. Т. 15. № 2. С. 221.
18. *Волков В.Л., Захарова Г.С.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 605.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДВУМЕРНОГО ФЛЮИДА
ДЛЯ ВСЕГО ИНТЕРВАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2005 г. А. И. Русанов

Менделеевский центр, Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: rusanov@AR1047.spb.edu

Поступила в редакцию 23.03.2004 г.

Сформулированная ранее теория уравнения состояния поверхностного монослоя, основанная на анализе фактора исключения, распространена на весь интервал плотности путем реализации приближений более высокого порядка. Уравнения выведены с требованием максимальной простоты и содержат только один параметр подгонки, находимый по данным численного моделирования флюида твердых дисков. Точность уравнения состояния доведена до 0.46% во всем интервале плотности. Проведено сравнение полученных уравнений с наиболее известными современными уравнениями состояния.

В работах [1, 2] была сформулирована теория уравнения состояния поверхностного монослоя, основанная на анализе фактора исключения $f \equiv a^{\text{ex}}/a_0$, где a^{ex} – исключенная площадь частицы, a_0 – ее посадочная площадь (в многокомпонентной системе для обеих величин берутся средние значения). Новый подход относился к отталкивательной части уравнения состояния, связанной с собственным размером частиц, и не затрагивал дальнедействующей части, так что теория может применяться к системам частиц любой природы (молекул, ионов или наночастиц). Основное производящее уравнение теории может быть записано в безразмерной форме как

$$\tilde{P} = \int_0^\varphi \frac{1 - ca_0 dh/d\varphi}{1 - f\varphi} d\varphi + \tilde{P}_l, \quad (1)$$

где $\tilde{P} \equiv Pa_0/k_B T$ – безразмерное двумерное давление (P – двумерное давление монослоя, k_B – постоянная Больцмана, T – температура), φ – доля поверхности, занимаемой частицами монослоя, c – их суммарная концентрация, h – средняя толщина монослоя и $\tilde{P}_l$ – дальнедействующая часть двумерного давления. Для сил Ван-дер-Ваальса она дается выражением

$$\tilde{P}_l = - \sum_{i,k} \tilde{\alpha}_{ik} \varphi_i \varphi_k \quad (2)$$

с безразмерной молекулярной константой $\tilde{\alpha}_{ik} \equiv \alpha_{ik} a_0 / k_B T a_{i0} a_{k0}$, где α_{ik} – обычная постоянная притяжения между частицами сортов i и k . В однокомпонентной системе (2) сводится к

$$\tilde{P}_l = -\tilde{a}\varphi^2. \quad (3)$$

Трехмерный аспект уравнения (1) проявляется в том, что оно содержит производную $dh/d\varphi$, отражающую изменение ориентации частиц в пространстве с изменением их двумерной концентрации. Если ориентационные эффекты отсутствуют и $dh/d\varphi = 0$, уравнение (1) приобретает двумерный характер и вид, совершенно аналогичный трехмерному производящему уравнению [3]

$$\tilde{P} = \int_0^\varphi \frac{d\varphi}{1 - f\varphi} + \tilde{P}_l. \quad (4)$$

Как видно из (4), чтобы найти близкодействующую отталкивательную часть уравнения состояния, достаточно задать зависимость фактора исключения от поверхностной доли. По мере повышения двумерной концентрации вещества фактор исключения f уменьшается от своего предельного значения f_0 ($4 \geq f_0 \geq 2$) для разреженной газовой системы до значения $f_\infty \geq 1$ для наиболее плотного конденсированного состояния. Чрезвычайно узкий интервал изменения фактора исключения (при изменении давления в неограниченных пределах) и делает эту величину удобным параметром аппроксимации при построении уравнения состояния.

Ранее было проанализировано три первых приближения (номера приближений будем указывать в верхнем индексе соответствующей величины). В нулевом приближении $f^{(0)} = \text{const}$ и

$$\tilde{P}^{(0)} = - \frac{\ln(1 - f^{(0)}\varphi)}{f^{(0)}} + \tilde{P}_l. \quad (5)$$

При $f^{(0)} = f_0$ (5) имеет смысл газового уравнения и, в частном случае однокомпонентного монослоя

($f_0 = 4$) с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, дает с учетом (3) уравнение

$$\tilde{\Pi}^{(0)} = -\frac{\ln(1 - 4\varphi)}{4} - \tilde{\alpha}\varphi^2, \quad (6)$$

которое является двумерным аналогом уравнения состояния Планка [4]. С другой стороны, если положить в противоположном пределе плотного состояния $f^{(0)} = f_\infty = a_\infty/a_0$ (a_∞ – минимальная площадь на одну частицу в монослое), приходим при $\tilde{\Pi}_l = 0$ к уравнению Ван Лаара

$$\tilde{\Pi}^{(0)} = -\frac{\ln(1 - f_\infty\varphi)}{f_\infty}, \quad (7)$$

а при выполнении (3) – к уравнению Фрумкина

$$\tilde{\Pi}^{(0)} = -\frac{\ln(1 - f_\infty\varphi)}{f_\infty} - \tilde{\alpha}\varphi^2. \quad (8)$$

Напомним, что $f_\infty = 2(3^{1/2}/\pi) \approx 1.103$ для гексагональной и $f_\infty = 4/\pi \approx 1.273$ для квадратной упаковки твердых дисков; значение $f_\infty = 1$ возможно только для “мягких” частиц [1].

В первом приближении используется линейная функция

$$f^{(1)} = f_0 - k_1\varphi, \quad (9)$$

где k_1 – постоянный коэффициент, от выбора которого зависит вид уравнения состояния. На этом этапе вводится требование максимальной простоты, приводящее к значению $k_1 = (f_0/2)^2$. Тогда из (4) и (7) следует

$$\tilde{\Pi}^{(1)} = \frac{\varphi}{1 - (f_0/2)\varphi} + \tilde{\Pi}_l. \quad (10)$$

При выражении $\tilde{\Pi}_l$ по (2) соотношение (10) представляет собой обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса, переходящее в однокомпонентном случае к своему традиционному виду

$$\tilde{\Pi}^{(1)} = \frac{\varphi}{1 - 2\varphi} - \tilde{\alpha}\varphi^2. \quad (11)$$

Во втором приближении изменение фактора исключения аппроксимируется функцией

$$f^{(2)} = \frac{f_0 - k_1\varphi}{1 + k_2\varphi}, \quad (12)$$

где k_1 и k_2 – две положительные постоянные, связь между которыми находится из условия начального отрицательного наклона $-k_0$ кривой $f(\varphi)$, определяемого вириальным разложением. Уравнение состояния во втором приближении имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{\Pi}^{(2)} = & \frac{f_0 - 2\beta}{\beta^2} \ln(1 - \beta\varphi) + \\ & + \frac{f_0 - \beta}{\beta} \frac{\varphi}{1 - \beta\varphi} + \tilde{\Pi}_l, \end{aligned} \quad (13)$$

где $k \equiv k_2$ и $\beta \equiv f_0 - k_0^{1/2}$. Для однокомпонентной системы $f_0 = 4$, $k_0 = 6.616$ и $\beta \approx 1.428$, так что в случае сил Ван-дер-Ваальса уравнение (13) с учетом (3) принимает вид

$$\begin{aligned} \tilde{\Pi}^{(2)} = & 0.561 \ln(1 - 1.428\varphi) + \\ & + \frac{1.801\varphi}{1 - 1.428\varphi} - \tilde{\alpha}\varphi^2, \end{aligned} \quad (14)$$

очень напоминающий комбинацию двумерных аналогов уравнений Ван-дер-Ваальса и Планка. Но уравнение (14) намного точнее своих “прародителей”: оно дает точно первые три вириальных коэффициента, четвертый – с завышением всего на 9%, пятый – с завышением на 28%. Нарастание ошибки с номером вириального коэффициента свидетельствует о том, что (13) – хоть и хорошее, но газовое уравнение, как и его предшественники в нулевом и первом приближении. Формальная область применимости уравнения (14) ($0 < \varphi < 0.7$), хоть и гораздо шире, чем для уравнения Ван-дер-Ваальса ($0 < \varphi < 0.5$), далеко не охватывает всего интервала плотности.

Тот факт, что с увеличением номера приближения не только точность уравнения состояния, но и доступный интервал плотности быстро нарастают, позволяют думать, что дальнейшее развитие теории и анализ более высоких приближений должны привести к уравнению состояния для всего интервала плотности. Это и является целью настоящего сообщения. При этом ставится задача вывода наиболее простых и точных уравнений состояния. Как и в трехмерном случае [3], мы отойдем от набора вириальных коэффициентов как системы сравнения и будем пользоваться стандартной базой данных для всего интервала плотности, тем более, что для флюида твердых дисков имеется высокоточная (точность 0.01%) база данных из 10 точек, полученная методами Монте-Карло и молекулярной динамики [5]. Поскольку база данных все время расширяется, и уже появились расчеты, относящихся к смесям, мы начнем с общих соотношений для многокомпонентной двумерной системы.

ВЫСШИЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ ДЛЯ ВСЕГО ИНТЕРВАЛА ПЛОТНОСТИ

При выводе первого и второго приближений немаловажную роль сыграл выбор максимальной простоты решения, который состоял в том, что, после подстановки постулируемого выражения

для f , знаменатель подынтегрального выражения в (1) приводился к виду целой степени разности. Именно такой прием привел к двумерному уравнению Ван-дер-Ваальса (11) и уравнению (13), и мы сохраним его в дальнейшем. Более высокие приближения будем строить путем последовательного добавления к числителю выражения (12) членов более высокого порядка малости. Поясним процедуру на примере третьего приближения. Вместо (12) теперь имеем (k_3 – еще одна константа)

$$f^{(3)} = \frac{f_0 - k_1\varphi + k_3\varphi^2}{1 + k_2\varphi}, \quad (15)$$

и, подставив (15) в (4), получаем

$$\tilde{\Pi}^{(3)} = \int_0^\varphi \frac{(1 + k_2\varphi)d\varphi}{1 - (f_0 - k_2)\varphi + k_1\varphi^2 - k_3\varphi^3} + \tilde{\Pi}_l. \quad (16)$$

Положив $k_1 = 3k^2$, $k_2 = f_0 - 3k$ и $k_3 = k^3$, приводим знаменатель к виду $(1 - k\varphi)^3$, где k – новая, пока еще неизвестная постоянная. Выполнив интегрирование, находим уравнение состояния в третьем приближении:

$$\tilde{\Pi}^{(3)} = \frac{\varphi + (f_0/2 - 2k)\varphi^2}{(1 - k\varphi)^2} + \tilde{\Pi}_l. \quad (17)$$

Аналогичную процедуру вывода можно проделать для четвертого и других приближений. Вид уравнения состояния в n -ом приближении ($n \geq 3$) можно представить общей формулой

$$\tilde{\Pi}^{(n)} = \frac{1}{(1 - k\varphi)^{n-1}} \left\{ \varphi + \frac{f_0 - 2k(n-1)}{(n-1)(n-2)k^2} \times \right. \\ \left. \times [(1 - k\varphi)^{n-1} - 1 + (n-1)k\varphi] \right\} + \tilde{\Pi}_l. \quad (18)$$

В однокомпонентном случае ($f_0 = 4$) уравнение (18) записывается как

$$\tilde{\Pi}^{(n)} = \frac{1}{(1 - k\varphi)^{n-1}} \left\{ \varphi + \frac{4 - 2k(n-1)}{(n-1)(n-2)k^2} \times \right. \\ \left. \times [(1 - k\varphi)^{n-1} - 1 + (n-1)k\varphi] \right\} + \tilde{\Pi}_l. \quad (19)$$

Легко проверить, что при $\tilde{\Pi}_l = 0$ уравнения (18) и (19) дают правильное значение второго вириального коэффициента независимо от величины k , и, таким образом, применимость этих уравнений к двумерному газу гарантируется при любом выборе постоянной k . Последняя, таким образом, может быть превращена в инструмент адаптации

уравнений (18) и (19) ко всему интервалу плотности. Мы продемонстрируем эту процедуру на простом примере системы твердых дисков одинакового размера.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ФЛЮИДА ТВЕРДЫХ ДИСКОВ

В системе твердых дисков дальное действие отсутствует, и уравнение (4) принимает свою простейшую форму при $\tilde{\Pi}_l = 0$. Соответственно газовые уравнения состояния (6), (11) и (14) для однокомпонентной системы принимают вид

$$\tilde{\Pi}^{(0)} = -\ln(1 - 4\varphi)/4, \quad (20)$$

$$\tilde{\Pi}^{(1)} = \varphi/(1 - 2\varphi), \quad (21)$$

$$\tilde{\Pi}^{(2)} = 0.561 \ln(1 - 1.428\varphi) + \frac{1.801\varphi}{1 - 1.428\varphi}. \quad (22)$$

Очевидно, к ним нужно присовокупить и уравнение Ван Лаара (7), которое изначально относилось к твердым невзаимодействующим частицам. Запишем его для случая гексагональной плотнейшей упаковки как

$$\tilde{\Pi}^{(0)} = -\frac{\ln(1 - 1.103\varphi)}{1.103}. \quad (23)$$

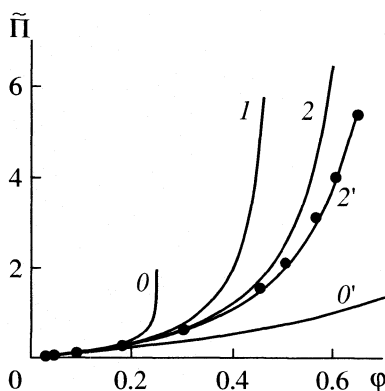
Возвращаясь к общей форме уравнения состояния во втором приближении, обратим внимание на тот факт, что уравнение (13) дает правильное значение второго вириального коэффициента независимо от значения β . Это значит, что конкретное значение β , содержащееся в уравнениях (14) и (22) подобрано так, чтобы дать точное значение третьего вириального коэффициента. Теперь мы откажемся от этого условия и заменим β свободным параметром k , записав, вместо (22),

$$\tilde{\Pi}^{(2)} = \frac{4 - 2k}{k^2} \ln(1 - k\varphi) + \frac{4 - k}{k} \frac{\varphi}{1 - k\varphi}. \quad (24)$$

Применяя теперь процедуру компьютерной подгонки уравнения (24) по параметру k к стандартной базе данных [5], находим $k \approx 1.2258$ при квадрате смешанной корреляции $R^2 = 0.998154$. Тогда уравнение (24) принимает численную форму

$$\tilde{\Pi}^{(2)} = 1.0305 \ln(1 - 1.2258\varphi) + \frac{2.2632\varphi}{1 - 1.2258\varphi}. \quad (25)$$

Поскольку коэффициент при логарифме оказался близким к единице, можно его опустить в уравнении (24) и, чтобы минимизировать потерю в точности, повторить операцию подгонки. Это дает $k = 1.21397344 \approx 1.214$ при квадрате смешанной корреляции $R^2 = 0.999047$. Последний показатель свидетельствует, что в результате мы не потеряли, а выиграли в точности, т.е. уравнение



Изотермы безразмерного двумерного давления флюида твердых дисков в нулевом (0 – уравнение (15), 0' – уравнение (23)), первом (1 – уравнение (16)) и втором (2 – уравнение (17), 2' – уравнение (20)) приближениях рассматриваемой теории. Точками показаны данные компьютерного моделирования [5].

$$\tilde{\Pi}^{(2)} = \ln(1 - 1.214\phi) + \frac{2.295\phi}{1 - 1.214\phi} \quad (26)$$

еще лучше, чем уравнение (25), описывает двумерное давление во всем интервале плотности. Таким образом, мы имеем во втором приближении два уравнения состояния: газовое уравнение (22) и уравнение для всего интервала плотности (26). На рисунке приведены изотермы безразмерного двумерного давления согласно уравнениям (20)–(23), (26). Максимальное отклонение от стандартной базы данных (показанной точками на рисунке) для уравнения (26) не превышает 3.5% в области плотных состояний, но достигает 7.7% для точки с наименьшей плотностью. По современным меркам, эти показатели не блестящие и побуждают к анализу более высоких степеней приближения рассматриваемой теории.

Введем фактор сжимаемости $Z \equiv \Pi a/k_B T = \tilde{\Pi}/\phi$ и, для удобства сравнения с известными уравнениями состояния, запишем уравнение состояния (19) применительно к системе твердых дисков как

Таблица 1. Значения коэффициента k и квадрата смешанной корреляции R^2 для различных приближений уравнения (27) ($n \geq 3$) и некоторых других уравнений

n	k	R^2
2 (25)	1.225800	0.998154
3	1.014493	0.999908
3 (30)	1.009229	0.99995
4	0.876677	0.99999
5	0.787681	0.99993

$$Z^{(n)} = \frac{1}{(1 - k\phi)^{n-1}} \left\{ 1 + \frac{4 - 2k(n-1)}{(n-1)(n-2)k^2\phi} \times \right. \\ \left. \times [(1 - k\phi)^{n-1} - 1 + (n-1)k\phi] \right\} \quad (n \geq 3). \quad (27)$$

Задавая конкретные значения n , проведем процедуру компьютерной подгонки уравнения (27) к стандартной базе данных [5] путем варьирования коэффициента k . В табл. 1 приведены значения k для каждого приближения, найденные таким путем, а также квадрат смешанной корреляции R^2 , характеризующий качество компьютерной подгонки. Значения последнего свидетельствуют, что наивысшая точность уравнения (27) достигается в четвертом приближении (отклонение от стандартных значений не более 0.46%). Переходить к более высоким приближениям не имеет смысла, так как, начиная с пятого приближения, результат подгонки при использовании лишь одного параметра ухудшается.

Посмотрим на сами уравнения состояния третьего и четвертого приближений. При $n = 3$ из (27) имеем

$$Z^{(3)} = \frac{1 + 2(1 - k)\phi}{(1 - k\phi)^2}, \quad (28)$$

что также соответствует (17) при $f_0 = 4$ и $\tilde{\Pi}_l = 0$. При $k = 1$ уравнение (28) воспроизводит известное соотношение теории масштабируемых частиц [6–8]

$$Z = 1/(1 - \phi)^2, \quad (29)$$

которое одновременно является двумерным аналогом уравнения состояния Карнахэна–Старлинга для твердых шаров [9] (оно получается путем суммирования вириального ряда после округления вириальных коэффициентов до целочисленных значений). Теперь мы видим, что уравнение (29) соответствует третьему уровню иерархии приближений теории исключенной площади. Как следует из табл. 1, коэффициент k в уравнении (28) действительно близок к единице, что говорит о высокой точности уравнения (29). Но так же очевидно, что уравнение (28) еще точнее. Его вид можно упростить с помощью уже использованного выше приема: ввиду малости коэффициента при ϕ в числителе (28) вообще пренебрегаем этим членом, а сопутствующее понижение точности компенсируем повторением процедуры подгонки для коэффициента k в уравнении

$$Z^{(3)} = 1/(1 - k\phi)^2. \quad (30)$$

Снова выясняется, что в результате такой процедуры мы не потеряли, а выиграли в точности, а новое значение коэффициента k еще ближе к единице (табл. 1).

Переходя к четвертому приближению, запишем уравнение состояния

$$Z^{(4)} = \frac{1 - (3k - 2)\varphi + k(k - 2/3)\varphi^2}{(1 - k\varphi)^3}. \quad (31)$$

При значении k , указанном в табл. 1, оно приобретает численную форму

$$Z^{(4)} \approx \frac{1 - 0.63\varphi + 0.184\varphi^2}{(1 - 0.876677\varphi)^3}. \quad (32)$$

Как следует из табл. 1 и уже отмечалось выше, это уравнение наиболее точно. Нам остается лишь выяснить, насколько оно конкурентоспособно в сравнении с лучшими уравнениями состояния, представленными в мировой литературе.

Совсем недавно было предложено простое уравнение состояния для твердых дисков [10, 11] (записанное здесь в наших обозначениях)

$$Z = \left(1 - 2\varphi + \frac{2\varphi_\infty - 1}{\varphi_\infty^2} \varphi^2\right)^{-1}, \quad (33)$$

где $\varphi_\infty = 1/f_\infty = 3^{1/2}\pi/6$ – верхний предел для поверхностной доли φ при гексагональной упаковке. Демонстрируя высокую точность уравнения (33), его авторы провели анализ наиболее известных уравнений для флюида твердых дисков [5, 12–17], что значительно облегчает нашу задачу. Если отвлечься от сложных уравнений типа аппроксимант Паде [17] и Левина [5], достаточно сравнить уравнение (32) с данными компьютерного моделирования [5] и с уравнением (33) как лучшим среди простых уравнений (табл. 2). Табл. 2 демонстрирует явное преимущество уравнения (32), которое теперь может претендовать на звание наиболее точного среди простых уравнений состояния. Добавим, что оно вполне конкурентоспособно и по отношению к сложным уравнениям, лишь немного уступая аппроксиманте Левина [5].

ВЫСШИЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ ДЛЯ СИСТЕМ С ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

Получив выражения для отталкивательной части уравнения состояния, сконструируем теперь полные уравнения для частиц с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Из (2) и (18) получаем общее уравнение состояния ($n \geq 3$)

$$\tilde{\Pi}^{(n)} = \frac{1}{(1 - k\varphi)^{n-1}} \left\{ \varphi + \frac{f_0 - 2k(n-1)}{(n-1)(n-2)k^2} \times \right. \\ \left. \times [(1 - k\varphi)^{n-1} - 1 + (n-1)k\varphi] \right\} - \sum_{i,k} \tilde{\alpha}_{ik} \varphi_i \varphi_k. \quad (34)$$

Таблица 2. Фактор сжимаемости Z для системы твердых дисков по данным компьютерного моделирования [5] в сравнении с расчетами по уравнениям (33) [10] и (32)

φ	Z [5]	Z [10]	$Z^{(4)}$
0.030230	1.06337	1.06333	1.06345
0.045345	1.09743	1.0973	1.09757
0.090690	1.21068	1.2095	1.21083
0.181380	1.4983	1.493	1.49930
0.302301	2.0771	2.058	2.08135
0.453451	3.4243	3.372	3.43960
0.503834	4.1715	4.107	4.19089
0.566814	5.4963	5.427	5.51355
0.604601	6.6074	6.558	6.61278
0.647787	8.306	8.359	8.29391

Соответственно из (3) и (19) находим уравнение состояния для однокомпонентного случая

$$\tilde{\Pi}^{(n)} = \frac{1}{(1 - k\varphi)^{n-1}} \left\{ \varphi + \frac{4 - 2k(n-1)}{(n-1)(n-2)k^2} \times \right. \\ \left. \times [(1 - k\varphi)^{n-1} - 1 + (n-1)k\varphi] \right\} - \tilde{\alpha}\varphi^2, \quad (35)$$

в котором могут быть использованы значения k , указанные в табл. 1. Наибольшее значение имеют третье и четвертое приближения, выражаемые с использованием численных значений k как

$$\tilde{\Pi}^{(3)} = \frac{\varphi - 0.029\varphi^2}{(1 - 1.0145\varphi)^2} - \tilde{\alpha}\varphi^2, \quad (36)$$

$$\tilde{\Pi}^{(4)} = \frac{\varphi - 0.63\varphi^2 + 0.184\varphi^3}{(1 - 0.876677\varphi)^3} - \tilde{\alpha}\varphi^2. \quad (37)$$

Добавим к ним и наиболее простое уравнение состояния, соответствующее уравнению (30) для твердых дисков:

$$\tilde{\Pi}^{(3)} = \frac{\varphi}{(1 - 1.00923\varphi)^2} - \tilde{\alpha}\varphi^2. \quad (38)$$

Уравнения (36)–(38) допускают фазовый переход первого рода и критическое состояние, параметры которого можно определить, приравняв нулю первую и вторую производную от правой части этих уравнений по φ . В табл. 3 приведены рассчитанные таким образом критические параметры уравнений (36)–(38). Там же для сравнения даны параметры низких приближений [1, 2]. Отношение $\tilde{\alpha}_c/\tilde{\alpha}_B$ ($\tilde{\alpha}_B = 2$ – значение безразмерной постоянной $\tilde{\alpha}$ для точки Бойля), равно отношению температуры Бойля к критической темпера-

Таблица 3. Критические параметры двумерных уравнений состояния в иерархии приближений

Приближение – уравнение	Область	φ_c	$\tilde{P}_c$	Z_c	$\tilde{\alpha}_c$	$\tilde{\alpha}_c / \tilde{\alpha}_B$
0–(6)	$0 < \varphi < 0.25$	0.1250	0.0483	0.3864	8	4
1–(11)	$0 < \varphi < 0.5$	0.1667	0.0625	0.3749	6.750	3.75
2–(14)	$0 < \varphi < 0.7$	0.2022	0.0748	0.3699	6.019	3.01
3–(36)	$0 < \varphi < 0.9857$	0.2137	0.0784	0.3669	5.866	2.93
3–(38)	$0 < \varphi < 0.9909$	0.2133	0.0782	0.3665	5.895	2.95
4–(37)	$0 < \varphi < 1$	0.2106	0.0771	0.3661	5.929	2.96

туре T_B/T_c . Об улучшении качества уравнения состояния в иерархии приближений свидетельствует снижение завышенного значения критического фактора сжимаемости с увеличением номера приближения. Уравнение (38) нашло себе место между третьим и четвертым приближением.

Заключая данную работу, отметим следующее. Предложенный выше алгоритм построения приближений не является единственно возможным, его можно варьировать в рамках современного состояния теории, основанной на факторе исключения. Однако полученные результаты позволяют высоко оценить возможности этой теории для установления уравнения состояния двумерного флюида (монослоя сферических частиц) во всем интервале плотности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32134) и грантов Президента РФ для ведущих научных школ (код проекта № 789.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.И. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1351.
2. Русанов А.И. // Там же. 2004. Т. 78. № 9. С. 1543.
3. Русанов А.И. // Там же. 2004. Т. 78. № 2. С. 234.
4. Planck M. // Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. 1908. № 32. P. 633.
5. Erpenbeck J.J., Luban M. // Phys. Rev. A. 1985. V. 32. P. 2920.
6. Reiss H., Frish H.L., Lebowitz J.L. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 369.
7. Helfand E., Frish H.L., Lebowitz J.L. // Ibid. 1961. V. 34. P. 1037.
8. Frish H.L. // Adv. Chem. Phys. 1964. V. 6. P. 229.
9. Carnahan N.F., Starling K.E. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 2. P. 635.
10. Santos A., Lopez de Haro M., Bravo Yuste S. // Ibid. 1995. V. 103. P. 4622.
11. Lopez de Haro M., Santos A., Bravo Yuste S. // Eur. J. Phys. 1998. V. 19. P. 281.
12. Henderson D. // Mol. Phys. 1975. V. 30. P. 971.
13. Andrews F.C. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 272.
14. Andrews F.C. // Ibid. 1976. V. 64. P. 1941.
15. Woodcock L.V. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 1976. V. 72. P. 731.
16. Baram A., Luban M. // J. Phys. C. 1979. V. 12. P. L659.
17. Sanchez J.C. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 7003.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК: 541.11:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА СТУПЕНЧАТОЙ ДИССОЦИАЦИИ ЭТИЛЕНДИТИОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

© 2005 г. **В. П. Васильев**, Л. А. Кочергина, Д. В. Крутов, О. Н. Крутова*Ивановский государственный химико-технологический университет*

Поступила в редакцию 26.03.2004 г.

Калориметрическим методом определены теплоты взаимодействия этилендитиодиуксусной кислоты ($\text{HOOC-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-COOH}$) с растворами азотной кислоты и гидроксидом калия при 288.15 К, 298.15 К и 308.15 К и значениях ионной силы раствора 0.5, 1.0 и 1.5 в присутствии KNO_3 , LiNO_3 . Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ($\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r C_p^\circ$) реакций кислотно-основного взаимодействия в водных растворах этилендитиодиуксусной кислоты. Рассмотрено влияние концентрации фонового электролита на теплоты диссоциации этилендитиодиуксусной кислоты.

Схему кислотно-основных равновесий в растворе этилендитиодиуксусной кислоты (H_2Edtda) можно представить уравнениями:



В настоящее время известно несколько работ [1–4] по определению констант диссоциации этой кислоты. В [1] методом потенциометрического титрования определены константы диссоциации этилендитиодиуксусной кислоты при 298.15 К и ионной силе раствора 0.1 на фоне перхлората натрия ($pK_1 = 3.16$ и $pK_2 = 4.10$). Автор [2] на основании потенциометрических измерений получил $pK_1 = 3.17 \pm 0.01$ и $pK_2 = 3.89 \pm 0.01$ при тех же условиях.

В [3] предложен новый способ синтеза этилендитиодиуксусной кислоты высокой чистоты и выполнено потенциометрическое определение констант диссоциации синтезированной кислоты. При указанных выше условиях полученные значения $pK_1 = 3.34$ и $pK_2 = 4.06$. Надежные данные по константам ступенчатой диссоциации этилендитиодиуксусной кислоты получены в [4] методом потенциометрического титрования при 298.15 К и $I = 0.5$ (KNO_3): $pK_1 = 3.24 \pm 0.052$; $pK_2 = 3.84 \pm 0.05$.

Анализ работ [1–4] показал, что наиболее вероятными значениями констант ионизации этилендитиодиуксусной кислоты при $T = 298.15$ К и $I = 0.5$ (KNO_3) можно считать $pK_1 = 3.24 \pm 0.05$ и $pK_2 = 3.84 \pm 0.05$. Поскольку в нашей работе в качестве фонового электролита также был выбран нитрат калия, целесообразно воспользоваться результатами [4] для интерпретации результатов калориметрических исследований. Значения констант, пересчитанные нами на нулевую ионную силу по уравнению Дэвис [5], составили: $pK_1^\circ =$

$= 3.69 \pm 0.05$ и $pK_2^\circ = 4.63 \pm 0.05$. Константы диссоциации кислоты при фиксированных значениях ионной силы, используемых в термохимическом эксперименте, вычисляли по уравнению, предложенному в работе [6]. Значения тепловых эффектов процессов ступенчатой диссоциации этилендитиодиуксусной кислоты в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – изучение влияния температуры и концентрации фонового электролита на тепловые эффекты диссоциации H_2Edtda методом прямой калориметрии, а также расчет стандартных термодинамических характеристик реакций кислотно-основного взаимодействия с участием этилендитиодиуксусной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали кристаллическую этилендитиодиуксусную кислоту, синтезированную в ИРЕА (Москва). Доля основного вещества в препарате по данным потенциометрического титрования раствора H_2Edtda стандартным раствором KOH составила 97.90 мас. %. Бескарбонатные растворы KOH , LiOH и раствор HNO_3 готовили по обычной методике [7] из реактивов марки “х.ч”. Концентрации растворов устанавливали обычными титриметрическими методами [7]. Для поддержания заданного значения ионной силы применяли нитрат калия, перекристаллизованный из реактива марки “ч”, его растворы готовили по точной навеске, а также LiNO_3 марки “х.ч”. Концентрацию раствора нитрата лития устанавливали с помощью ионообменной хроматографии; после пропускания раствора через катионит КУ-2 в H^+ -форме концентрацию выделившихся ионов водорода определяли алкалометрически. Изме-

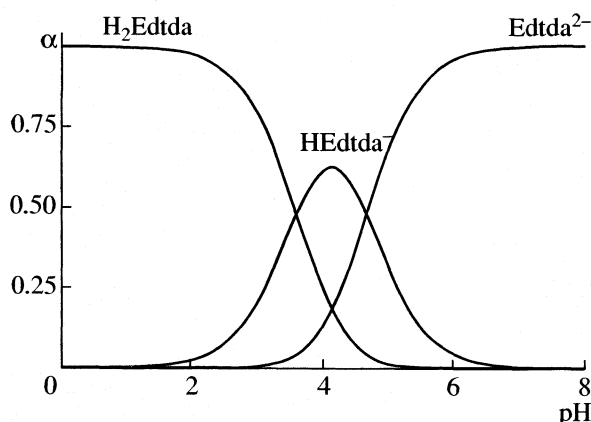


Рис. 1. Диаграмма равновесий в водном растворе этилендитиодиуксусной кислоты ($I = 0$, $T = 298.15$ К).

рения тепловых эффектов проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура–время [8].

Долевое распределение частиц H_2Edtda , $HEtda^-$ и $Edtda^{2-}$ при различных значениях pH среды (рис. 1) указывает на невозможность независимого определения теплот ступенчатой диссоциации этилендитиодиуксусной кислоты. Поэтому измеряли суммарный тепловой эффект присоединения протонов к частицам $HEtda^-$ и $Edtda^{2-}$ в нескольких интервалах pH и на основании этих данных рассчитывали энтальпии диссоциации по каждой ступени.

Теплоты диссоциации этилендитиодиуксусной кислоты определяли по одной методике, но с использованием различных фоновых электролитов. Для этого измеряли энтальпии взаимодействия H_2Edtda (концентрация раствора 0.03120–0.01020 моль/л), нейтрализованной до различных значений pH ($pH_{нач}$ 6.3–4.1) с растворами азотной кислоты (концентрация раствора 2.140 моль/кг раствора). Раствор этилендитиодиуксусной кислоты помещали в калориметрический стакан, а в ампулу – точную навеску раствора азотной кислоты. После смешения значение pH растворов менялось от 5.3 до 2.2. Также измеряли тепловые эффекты разведения раствора азотной кислоты ($c_{HNO_3} = 2.140$ моль/кг раствора) в растворе фонового электролита. Измерения проводили при трех значениях ионной силы $I = 0.5, 1.0$ и 1.5 (KNO_3 и $LiNO_3$) и температурах 288.15, 298.15 и 308.15 К. Навески растворов взвешивали на весах марки ВЛР–200 с точностью 5×10^{-5} г.

Исходные экспериментальные данные приведены в табл. 1. Каждая серия опытов при различных температурах содержала восемь измерений. Для расчета доверительного интервала среднего значения ΔH критерий Стьюдента брали при доверительной вероятности 0.95.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тепловые эффекты протонирования этилендитиодиуксусной кислоты рассчитывали по формуле.

$$\Delta H_{расч} = (\Delta[OH^-]\Delta H_w + \Delta[Edtda^{2-}]\Delta H_1 + \Delta[HEtda^-]\Delta H_2)/c_{HNO_3}^0, \quad (3)$$

где $\Delta[OH^-]$, $\Delta[Edtda^{2-}]$, и $\Delta[HEtda^-]$ – разность конечных и начальных равновесных концентраций соответствующих частиц; $c_{HNO_3}^0$ – общая концентрация азотной кислоты, введенной с ампулой, с учетом разведения до объема калориметрической жидкости; ΔH_1 и ΔH_2 – мольные тепловые эффекты процессов протонирования частиц $HEtda^-$ и $Edtda^{2-}$ соответственно, ΔH_w – мольный тепловой эффект нейтрализации сильной кислоты сильным основанием [9]. Расчет выполняли с использованием программы “HEAT”.

Тепловые эффекты диссоциации этилендитиодиуксусной кислоты при различных значениях фонового электролита и температуры приведены в табл. 1. Эндотермичность процессов отщепления протона от частиц H_2Edtda и $HEtda^-$ возрастает с ростом концентрации фонового электролита. Увеличение концентрации поддерживающего электролита, разрушающего структуру воды (KNO_3), приводит к незначительному росту эндотермичности процесса диссоциации этилендитиодиуксусной кислоты. Увеличение концентрации нитрата лития, упрочняющего структуру растворителя, вызывает более значительное возрастание эндотермичности рассматриваемого процесса.

Наличие данных по теплотам ионизации H_2Edtda и $HEtda^-$ при различных значениях ионной силы и температуры позволяет получить значения тепловых эффектов диссоциации этилендитиодиуксусной кислоты при нулевой ионной силе и температурах 288.15, 298.15 и 308.15 К. Расчет этих величин выполняли по уравнению с одним индивидуальным параметром [10]

$$\Delta H - \Delta Z^2\psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (4)$$

где ΔH и ΔH° – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и при $I = 0$ соответственно; $\psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически; ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов; b – эмпирический коэффициент.

На рис. 2 представлены результаты графической обработки экспериментальных данных по теплотам ступенчатой диссоциации $HEtda^-$ по уравнению (4), на рис. 3 – температурная зависимость тепловых эффектов диссоциации частицы $HEtda^-$. Как видно из рис. 3 и табл. 2, процесс диссоциации по обеим ступеням экзотермичен в исследуемом интервале температур (288.15–308.15 К). Увеличение температуры приводит к

Таблица 1. Исходные экспериментальные данные по теплотам взаимодействия (кДж/моль) раствора K_2 Edtda (0.03120–0.01020 моль/л) с растворами HNO_3 (2.140 моль/кг раствора) на фоне KNO_3

$c_{\text{KOH}}, \text{ моль/л}$	$c_{\text{L}}, \text{ моль/л}$	$I = 0.5$		$I = 1.0$		$I = 1.5$	
		$m, \text{ г}$	δ	$m, \text{ г}$	δ	$m, \text{ г}$	δ
288.15 K							
0.06009	0.03104	0.40000	0.274	0.40305	0.783	0.39910	1.166
0.05315	0.02954	0.39980	0.159	0.40215	0.734	0.40075	1.040
0.04651	0.02954	0.39805	0.093	0.39860	0.637	0.40455	1.013
0.03986	0.02953	0.40510	0.117	0.39745	0.587	0.40135	1.004
0.03319	0.02951	0.39860	0.169	0.40430	0.624	0.40230	0.940
0.02653	0.02949	0.39930	0.111	0.39910	0.681	0.39885	0.989
0.01990	0.02948	0.39825	0.195	0.40430	0.610	0.39950	0.771
0.01987	0.01027	0.39655	0.238	0.39790	0.721	0.40055	0.758
298.15 K							
0.05773	0.03110	0.40045	−1.001	0.40145	−0.224	0.39745	0.238
0.05285	0.02957	0.40250	−1.005	0.39700	−0.360	0.39595	0.106
0.04634	0.02957	0.40250	−1.030	0.39955	−0.387	0.39755	0.001
0.03982	0.02956	0.40220	−1.134	0.39730	−0.407	0.39815	0.065
0.03290	0.02954	0.40265	−1.089	0.40350	−0.305	0.40400	0.067
0.02638	0.02952	0.39945	−0.981	0.39585	−0.238	0.40153	0.004
0.01988	0.02951	0.39700	−0.812	0.39780	−0.335	0.39785	0.079
0.01985	0.01025	0.40430	−0.848	0.40080	−0.261	0.3974	0.136
308.15 K							
0.05773	0.03111	0.39895	−2.022	0.40260	−1.266	0.39955	−0.674
0.05285	0.02960	0.39595	−2.145	0.39960	−1.296	0.40260	−0.732
0.04979	0.03154	0.39730	−2.223	0.40065	−1.376	0.40520	−0.791
0.03982	0.02959	0.39660	−2.245	0.39575	−1.392	0.40555	−0.778
0.03290	0.02959	0.39825	−2.120	0.40425	−1.365	0.40420	−0.796
0.02638	0.02955	0.40120	−2.054	0.40115	−1.299	0.39685	−0.614
0.02217	0.03570	0.39735	−2.026	0.39995	−1.120	0.39635	−0.670
0.01985	0.01024	0.39810	−1.859	0.40610	−1.129	0.3997	−0.701

 Обозначения: m – масса HNO_3 , $\delta = \Delta_{\text{dil}}H - \Delta_{\text{mix}}H$.

увеличению экзотермичности процесса. Изменение знака теплового эффекта реакции происходит при температуре Θ . Ее можно оценить по уравнению:

$$\Theta = 298.15 - \Delta H_{298.15} / \Delta C_p. \quad (5)$$

С увеличением концентрации фоновго электролита KNO_3 величина Θ сдвигается в область бо-

лее высоких температур. Подобные зависимости были отмечены ранее и для карбоновых кислот, и для комплексонов [11–13].

Зависимость тепловых эффектов диссоциации H_2 Edtda по обеим ступеням от температуры линейна. В табл. 3 приведены значения ΔC_p , рассчитанные по методу наименьших квадратов [14].

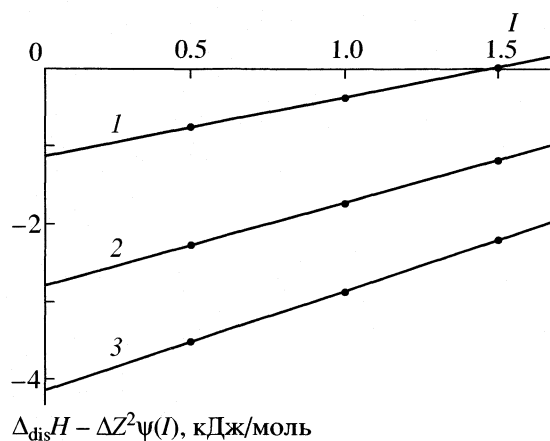


Рис. 2. Определение стандартных тепловых эффектов диссоциации частицы $\text{HEdt}^{\text{da-}}$ при 288.15 (1), 298.15 (2) и 308.15 К (3).

Видно, что изменения теплоемкости в процессах ступенчатой диссоциации этилендитиодиуксусной кислоты отрицательны и близки по величине к значениям, характеризующим изменение теплоемкости при диссоциации карбоксильной группы комплексонов, содержащих гетероатом азота [15–17]. Рост ионной силы приводит к уменьшению ΔC_p по абсолютной величине. Это, по-видимому, связано с тем, что при больших концентрациях электролита проявляется недостаток молекул воды в растворе, уменьшающий вклад “замораживания” в

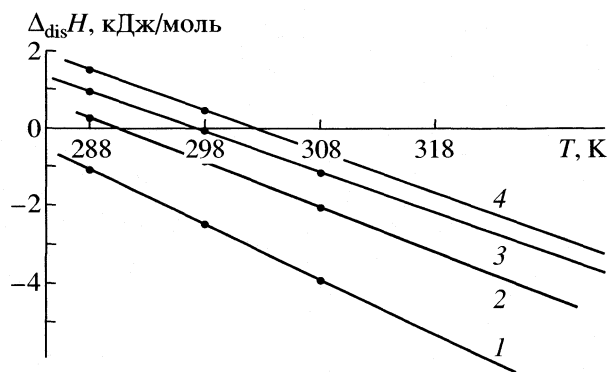


Рис. 3. Зависимости теплот диссоциации $\text{HEdt}^{\text{da-}}$ от температуры при значениях ионной силы раствора $I = 0.5$ (1), 1.0 (2) и 1.5 (3), фоновый электролит KNO_3 .

гидратных оболочках ионов и приводящий к уменьшению абсолютной величины ΔC_p .

На диссоциацию этилендитиодиуксусной кислоты основное влияние оказывает гетероатом серы, находящийся в β -положении к ионизирующей группе. Второй атом серы и карбоксильная группа значительно удалены и воздействуют на процесс диссоциации через эффект поля. Гетероатом серы обладает слабым ($-F$)-эффектом, что видно из сопоставления термодинамических характеристик этилендитиодиуксусной кислоты с высшими алифатическими дикарбоновыми кислотами [4]. Величина $\Delta_{\text{dis}} S$ этилендитиодиуксусной кислоты,

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации этилендитиодиуксусной кислоты (фоновый электролит KNO_3)

T, K	pK°	$-\Delta_r H^\circ, \text{kJ/mol}$	$\Delta_r G^\circ, \text{kJ/mol}$	$-\Delta_r S^\circ, \text{J/(mol K)}$
процесс (1)				
298.15 (ср.вз.)	3.69 ± 0.05	1.70 ± 0.25	20.71 ± 0.30	75.2 ± 1.2
298.15*	3.69 ± 0.08	1.43 ± 0.30	20.26 ± 0.48	72.7 ± 1.7
288.15	3.67 ± 0.01	0.86 ± 0.30	20.24 ± 0.48	73.2 ± 1.7
298.15	3.69 ± 0.08	1.96 ± 0.30	21.06 ± 0.48	77.2 ± 1.3
308.15	3.71 ± 0.01	3.88 ± 0.30	21.88 ± 0.48	83.9 ± 1.7
процесс (2)				
298.15 (ср.вз.)	4.63 ± 0.05	3.11 ± 0.25	26.65 ± 0.30	99.8 ± 1.2
298.15*	4.63 ± 0.08	3.33 ± 0.30	26.88 ± 0.48	101.3 ± 1.7
288.15	4.57 ± 0.08	1.09 ± 0.30	25.20 ± 0.48	91.2 ± 1.7
298.15	4.63 ± 0.08	2.88 ± 0.30	26.42 ± 0.48	98.3 ± 1.7
308.15	4.69 ± 0.08	4.04 ± 0.30	27.66 ± 0.48	102.9 ± 1.7

* LiNO_3 .

Таблица 3. Температурные коэффициенты (ΔC_p , Дж/(моль К) теплот ступенчатой диссоциации этилендитиодиуксусной кислоты

<i>I</i>	$-\Delta C_p$	Θ , К	$-\Delta C_p$	Θ , К
	процесс (1)		процесс (2)	
0	151 ± 20	288	148 ± 20	275
0.5	114 ± 15	293	119 ± 15	287
1.0	85 ± 15	295	110 ± 15	295
1.5	60 ± 15	296	102 ± 15	300

зависящая в данном случае только от величины ($-F$)-эффекта, всего на 10–15 Дж/(моль К) больше, чем $\Delta_{\text{dis}}S$ высших дикарбоновых кислот, а более отрицательное значение $\Delta_{\text{dis}}H$ по сравнению с полученными для глутаровой, адипиновой, пимелиновой и пробковой кислотами, свидетельствует о некотором доминировании ($-I$)-эффекта S -группы (понижающим значение $\Delta_{\text{dis}}H$) над ее ($-F$)-эффектом (вызывающим увеличение $\Delta_{\text{dis}}H$).

Изменения в $\Delta_{\text{dis}}G$, обусловленные наличием гетероатомов серы, определяются в основном частью $T\Delta S$, так как в величине $\Delta_{\text{dis}}H$ имеет место приблизительная компенсация I - и F -эффектов этой группы. Группировки COOH значительно удалены друг от друга, поэтому образование в результате диссоциации по первой ступени отрицательно заряженной группировки COO^- оказывает не очень сильное влияние на термодинамические характеристики процесса диссоциации H_2Edtda по второй ступени. Это и обуславливает близкие значения $\Delta_{\text{dis}}G$, $\Delta_{\text{dis}}H$, $\Delta_{\text{dis}}S$ кислоты по первой и второй ступени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suzuki K., Rjyston A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. P. 24.
2. Podlaha J., Podlahova J. // Inorg. Chem. Acta. 1971. V. 5. P. 413.
3. Ford G. J., Pettit L.D., Shtrringnjn C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. V. 33. P. 4119.
4. Крутов Д.В. Термодинамика протолитических равновесий в водных растворах янтарной, винной, лимонной и этилендитиодиуксусной кислот. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТА, 1997. 121 с.
5. Davies C.W. // J. Chem. Soc. 1938. P. 2093.
6. Васильев В.П. // Теорет. и эксперим. химия. 1966. Т. 2. С. 353.
7. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. 2-е изд. М.: Наука, 1964. 235 с.
8. Черников В.В. Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиянтарной, 1-аминоэтилен-1,1-дифосфоновой, этаноламин-N,N-диметиленфосфоновой кислот: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
9. Васильев В.П., Шеханова Л.Д. // Журн. общ. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
10. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. С. 200, 313.
11. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю. // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. № 1. С. 213.
12. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Шеханова Л.Д. // Там же. 1974. Т. 46. № 1. С. 4.
13. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Крутов Д. В., Черников В.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 1.
14. Корнилов А.П. // Там же. 1967. Т. 41. № 9. С. 3096.
15. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Черников В.В. // Растворы – электролитные системы: Межвуз. сб. научн. тр. Иваново, 1988. С. 91.
16. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю., Солонихин М.И. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. № 3. С. 655.
17. Бородин В.А., Копнышев С.Б., Орлова Т.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 642.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128,542.941

ОСОБЕННОСТИ ТЕКСТУРЫ И СТРУКТУРЫ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В СИНТЕЗЕ ФИШЕРА–ТРОПША

© 2005 г. Ким Ен Хва, Е. В. Лифанов, Л. Н. Белоногова, Е. Е. Раковская,
А. В. Торопова, С. А. Скорникова, О. А. Колотыгин, Ф. К. Шмидт

Иркутский государственный университет
E-mail: jonic@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 10.06.2003 г.

Установлено, что в ходе смешения и пептизации псевдобемита с нитратом кобальта происходит изменение размера глобул псевдобемита так, что ионы кобальта компенсируют его поверхностный заряд. Показано, что при температуре фазового превращения псевдобемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ текстура кобальтсодержащих образцов будет определяться размером глобул псевдобемита и стабилизацией их ионами кобальта. Выявлено, что термостабильная текстура образуется в случае содержания кобальта (в пересчете на CoO) примерно 15 мас. %.

Одной из особенностей кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша (СФТ) является узкий температурный интервал (180–250°C) проведения этого процесса [1]. При повышении температуры СФТ выше 250°C на каталитических системах Co/SiO_2 происходит зауглероживание катализаторов за счет протекания реакции Белла–Будуара [2]. Повышение давления синтез-газа также отрицательно сказывается на конверсии CO [3]. Таким образом, технологические параметры, позволяющие повысить производительность кобальтовых катализаторов в СФТ, ограничены. Без детального исследования кобальтсодержащих систем в СФТ невозможно понять причину возникновения этих ограничений.

Известно, что первым промышленным катализатором СФТ был кобальтовый катализатор на кизельгуре [4]. Уже в первых катализаторах СФТ кроме активного компонента кобальта присутствовали структурные (Mg , Th) и электронные (Na^+) промоторы. Современными исследованиями [5] установлено, что роль оксида тория заключается в предотвращении рекристаллизации кобальта, причем дисперсность активного компонента – кобальта сильно зависит от pH пропиточного раствора [6]. Дальнейшие усилия исследователей были направлены на поиск путей, позволяющих предотвратить рекристаллизацию активного компонента из-за существования взаимосвязи дисперсности кобальта в катализаторе и длиной цепи образующихся углеводородов в СФТ [7]. В [8] показано, что рост метанообразования непосредственно связан с ростом размера кристаллитов кобальта.

Если для кобальтовых катализаторов СФТ на основе SiO_2 подходы приготовления известны, то для катализаторов на основе Al_2O_3 имеющиеся литературные данные недостаточны для форму-

лирования концепции их целенаправленного приготовления. К числу наиболее важных задач, требующих дальнейших исследований, следует отнести изучение механизма взаимодействия оксидов кобальта с носителем. Оксиды алюминия имеют кристаллическую структуру, в этой связи возникает вопрос, связана ли дисперсность активного компонента с адсорбционными взаимодействиями в ходе пропитки, как в случае с SiO_2 [6]. Либо она зависит от размеров первичных кристаллитов носителя, в особенности это актуально для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Co_3O_4 , так как они имеют шпинельную структуру решетки, следовательно, существует возможность эпитаксиального роста кристаллитов кобальта. В этом случае важными являются характеристики свойств поверхности носителя (изоэлектрическая точка и pH пропиточного раствора), а также условия термообработки.

В условиях синтеза кобальтовых катализаторов на основе оксида алюминия, приготовленных методом соосаждения в качестве носителя используют $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, так как физико-химические свойства, а также способы получения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ довольно хорошо изучены [9, 10, 11, 12]. В [10] показано, что соотношение Co_3O_4 , CoO и CoAl_2O_4 на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ меняется в зависимости от способа приготовления; так приготовленный методом пропитки катализатор характеризуется большим содержанием Co_3O_4 . Необходимо учесть, что для СФТ важно получение катализатора не только с разным соотношением поверхностных соединений кобальта, но и с определенной текстурной характеристикой, так как параметр текстуры влияет на образование продуктов [13].

Настоящая работа посвящена решению некоторых аспектов формирования текстуры и структуры кобальтовых катализаторов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов катализаторов проводили методом смешения псевдобемита 70% влажности с расчетным количеством $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в пересчете на CoO и азотной кислотой для пептизации в месильном аппарате с одновременным упариванием избытка влаги для получения нужной консистенции. Полученную массу формовали, пропуская через фильеру ($D = 2$ мм). Образцы проявляли при комнатной температуре в течение 6–8 ч, а затем сушили при 100°C в течение 2 ч. Термообработку образцов проводили в атмосфере воздуха при 450, 600 и 850°C в течение 4 ч (образцы СМ). Аналогичными условиями были приготовлены образцы методом пропитки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с расчетным количеством $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (образцы ПР). Обозначение катализаторов, например, Со-5-450, соответствует образцу с содержанием кобальта 5% (в пересчете на CoO), прошедшего термообработку при температуре 450°C .

Текстурные характеристики носителей изучали на приборе ASAP-2010 М фирмы Micromeritics. Перед анализом образцы носителей и катализаторов были дегазированы в течение 4 ч при 280°C , $p < 10$ мкм рт. ст, газ-адсорбтив – N_2 . Удельную поверхность образцов ($s_{\text{уд}}$) рассчитывали по методу БЭТ. Общий объем пор рассчитывали по количеству адсорбированного азота при максимальном насыщении. Распределение пор по размерам рассчитывали по методу Баррета–Джойнера–Халенда [14].

Для изучения фазового состава носителей использован метод порошковой рентгенографии. Рентгенограммы образцов снимали на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение, Ni-фильтр) при непрерывном вращении кюветы с образцом. Скорость движения счетчика составляла 1 град/мин, съемку дифрактограмм проводили в диапазоне углов $2\theta = 5\text{--}80$ град. Идентификацию соединений осуществляли по картотеке PDF [15]. Область когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по формуле Селякова–Шерера [16]: $D_{hkl} = \lambda/b\cos\theta$, где λ – длина волны излучения (Å), b – полуширина дифракционной линии (рад), θ – угол дифракции (град).

Электронно-микроскопический анализ образцов проводили с использованием методов сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп BS-301 (Чехия, “Tesla”), трансмиссионный электронный микроскоп BS-540 (Чехия, “Tesla”).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены текстурные характеристики $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и их изменения в зависимости от содержания кобальта и различной температуры термообработки и способа приготовления (I – об-

Таблица 1. Характер изменения текстуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от содержания оксида кобальта и условия термообработки

c_{Co} , мас. %	$s_{\text{уд}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$R_{\text{ср}}$, Å	$R_{\text{эф}}$, Å
$t = 450^\circ\text{C}$				
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	246	0.50	41	10, 18, 50
I, $t = 450^\circ\text{C}$				
5	203	0.51	51	60
10	189	0.49	52	70
15	185	0.47	51	70
20	158	0.38	49	50
II, $t = 450^\circ\text{C}$				
5	249	0.61	49	39
10	159	0.43	54	36
15	179	0.33	37	27
20	198	0.34	34	30
II, $t = 600^\circ\text{C}$				
5	206	0.63	62	45
10	178	0.52	58	44
15	190	0.35	37	27
20	152	0.35	46	33
II, $t = 850^\circ\text{C}$				
5	143	0.62	86	62
10	132	0.49	72	52
15	127	0.35	34	30
20	120	0.35	58	41

разцы, приготовленные методом пропитки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, II – методом смешения бемита с $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Как следует из таблицы, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный из псевдобемита при термообработке 450°C , характеризуется тримодальным распределением пор ($R_{\text{эф}} = 10, 18, 50$ Å) со средним радиусом 41 Å и объемом пор 0.50 см³/г. По мере увеличения содержания кобальта в образцах ПР происходит уменьшение удельной поверхности и объема пор. При этом величины среднего радиуса пор ($R_{\text{ср}}$) и эффективного радиуса пор ($R_{\text{эф}}$) равны 49–52 Å и 50–70 Å соответственно. Из сопоставления текстурных данных образцов ПР и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ следует, что введение кобальта приводит к уменьшению $V_{\text{пор}}$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обусловленное заполнением их оксидом кобальта, образующегося в ходе приготовления катализатора, следовательно, снижается $s_{\text{уд}}$. Увеличение $R_{\text{ср}}$ пор образцов ПР по отношению к носителю указывает на заполнение оксидом кобальта пор малых размеров, а из сравнения $R_{\text{эф}}$ пор следует, что введение кобальта с концентрацией 5% достаточно, чтобы в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ исчезли два типа пор с $R_{\text{эф}} = 10$ и 18 Å, и образцы ПР (Со-5, 10, 15) характеризовались пористостью с мономодаль-

ным распределением пор. При примерно одинаковой величине $R_{\text{ср}}$ пор (~ 50 Å) происходит рост $R_{\text{эф}}$ с 60 до 70 Å при увеличении содержания кобальта в образцах Co-10 и Co-15. Из этих данных следует, что с повышением концентрации кобальта происходит дальнейшее заполнение следующих пустых малых размеров по радиусу пор. Только в образце Co-20 величины $R_{\text{эф}}$ и $R_{\text{ср}}$ пор становятся равными. Из данных по снижению $R_{\text{эф}}$ пор следует, что при данной концентрации кобальта происходит заполнение крупных пор оксидом кобальта и одновременное уменьшение их устьев, исходя из глобулярной структуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, из приведенных данных и их анализа следует, что в образцах ПР с содержанием кобальта до 20%, образующийся в ходе формирования оксид кобальта сосредоточен в мелких порах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а в крупных порах оксид кобальта отсутствует или присутствует вероятнее всего в мелкодисперсном состоянии.

Образцы СМ, прокаленные при 450°C, характеризуются изменением текстуры, причем с увеличением концентрации оксида кобальта объем пор уменьшается. Следует ожидать, что при этом должно произойти увеличение среднего размера пор с одновременным уменьшением удельной поверхности как в случае образцов ПР, однако эти изменения носят более сложный характер. Так, образец Co-10-450 характеризуется наименьшей удельной поверхностью и наибольшим размером пор в сравнении с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наименьший размер пор имеет образец с максимальным содержанием кобальта – Co-20-450, но его удельная поверхность меньше, чем для образца Co-5-450.

Известно [9], что превращение псевдобемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в интервале 300–750°C не сопровождается значительным изменением величины поверхности, поэтому величина $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ определяется поверхностью исходного псевдобемита. Следовательно, реконструкция текстуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ кобальтсодержащих образцов связана с их предварительной подготовкой и влиянием ионов кобальта. О характере влияния ионов кобальта на текстуру $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно судить по изменению среднего размера пор в ходе термообработки. Как видно из данных табл. 1, с повышением температуры прокаливания увеличение $R_{\text{ср}}$ пор образцов в зависимости от содержания кобальта имеет следующий ряд: Co-5 > Co-10 > Co-15 < Co-20. Следует отметить, что $R_{\text{ср}}$ пор остается практически постоянным в ходе термообработки для образца Co-15, что указывает на затрудненность протекания в нем укрупнения глобул и образования кристаллитов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это возможно в случае, если межглобулярное пространство оксида алюминия заполняется оксидом кобальта, образуя “чехол” для глобул и, тем самым, затрудняя их слипание. Заполнение оксидом кобальта межглобулярного простран-

ва подтверждается данными электронной микроскопии. Методом СЭМ подтвержден глобулярный характер тонкой структуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и зарегистрировано 2 морфологических типа структуры – микрорекристаллический и неупорядоченный глобулярный. Первый представляет собой пачкообразные и игловидные образования, бессистемно распределенные в аморфной фазе микроглобул. Характерный размер зон упорядоченности – 20–200 нм. Расстояние между кристаллитами оценивается величиной 1 нм. Каждый слой в пачке образован из плотно прилегающих друг к другу микроглобул.

Установлено также, что активный компонент локализован преимущественно в устьях пор, на стыках глобул. Об этом свидетельствуют и данные гранулометрического состава образцов, использованных для СЭМ, из которых следует, что доминирующими фракциями проб для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются 5×10^2 нм, а для образца Co-15-450 – 2×10^4 – 5×10^4 нм.

Данные РФА полученных образцов катализаторов представлены в табл. 2. Как видно из данных, представленных в табл. 2, с увеличением содержания кобальта в образце образование фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ протекает медленнее, причем средний размер образующихся кристаллитов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ уменьшается. Сравнивая данные изменения $R_{\text{ср}}$ пор (табл. 1) и количество кристаллитов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от температуры прокаливания, можно сделать вывод, что между этими величинами существует корреляция (кроме образца Co-15). Выше было отмечено о слабом изменении $R_{\text{ср}}$ пор при термообработке образца Co-15. Такие же свойства проявляет данный образец, если рассматривать исходный размер кристаллитов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при увеличении температуры термообработки. Можно предположить, что в образцах Co-20 оксид кобальта с большей вероятностью будет образовывать “чехол” для глобул оксида алюминия, чем в образцах Co-15, вследствие большего содержания кобальта и, тем самым, лучше стабилизировать текстуру образца. Но как видно из данных табл. 1, для Co-20 происходит увеличение $R_{\text{ср}}$ пор по мере термообработки. Необходимо отметить, что для Co-20-450 величины $R_{\text{ср}}$ и $R_{\text{эф}}$ пор практически равны и, как видно из табл. 2, фазового превращения псевдобемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не наблюдается. На основании этих фактов можно утверждать, что на стадии смешения и пептизации псевдобемита с азотнокислым кобальтом произошла стабилизация его глобул ионами кобальта, а температура прокалики 450°C оказалась недостаточной для его фазовых превращений. При дальнейшем увеличении температуры термообработки в этом образце происходит изменение текстуры, выражающееся фазовым превращением псевдобемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 2. Характер изменения количества и размера кристаллитов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Co_3O_4 в зависимости от температуры термообработки в $\text{CoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

c_{CoO} , мас. %	$D/I, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$D/I, \text{Co}_3\text{O}_4$	$D/I, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$D/I, \text{Co}_3\text{O}_4$	$D/I, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$D/I, \text{Co}_3\text{O}_4$
	450°C		600°C		850°C	
5	55.6/43	–	62/53	–	88/66	–
10	44/23 (49/29)	124/59	59/31	143/71	62/40	155/76
15	62/30 (следы)	150/68	59/39	155/75	62/38	186/80
20	–(47/32)	176/83	56/25	186/100	53/30	233/134

Обозначения: D – размер области когерентного рассеивания рефлексов $1.401 \text{ \AA}$ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и $2, 435 \text{ \AA}$ (Co_3O_4), I – интенсивность этих полос в мм; величины в скобках – псевдобемит; величина D/I характеризует размер кристаллитов и количество $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 и псевдобемита; прочерк – фаза РФА не определяется.

Из данных, представленных в табл. 2, следует, что при концентрации кобальта 10% и выше рентгенографически определяется фаза Co_3O_4 . Видно, что с повышением температуры прокали выше 450°C происходит укрупнение кристаллитов Co_3O_4 . Следует отметить следующую интересную закономерность: доля приращения размера кристаллитов при термообработке 600°C по отношению к 450°C выше у образцов с меньшим содержанием кобальта, а при 850°C по отношению к 600°C наблюдается обратная зависимость. Так при повышении термообработки с 450 до 600°C скорость увеличения размера кристаллитов Co_3O_4 наиболее высокая у образцов Co-10 (Co-10 – 1.32; Co-15 – 1.03 и Co-20 – 1.06 раза). Эти данные свидетельствуют о том, что у образцов Co-10-450 количество рентгеноаморфного оксида кобальта больше, чем у образцов Co-15, 20-450, и он находится в более мелкодисперсном состоянии. Поэтому при повышении температуры термообработки происходит более резкий рост кристаллитов Co_3O_4 за счет процесса рекристаллизации рентгеноаморфного кобальта. Данное утверждение основано на анализе данных табл. 2, так как количество кристаллитов кобальта практически не изменяется, но наблюдается изменение их размера, следовательно, рост кристаллитов возможен только за счет рентгеноаморфного кобальта.

Несмотря на то, что типы кристаллической решетки Co_3O_4 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ одинаковы, размеры кристаллитов Co_3O_4 не ограничиваются размерами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что видно из данных табл. 2. Отметим, что укрупнение кристаллитов Co_3O_4 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ указывает на миграцию катионов кобальта и алюминия. При этом возможно образование шпинели, но ввиду того, что рентгенометрические данные у Co_3O_4 и CoAl_2O_4 близки, необходимо проведение дополнительных исследований для оценки процесса шпинелеобразования. О том, что происходит внедрение ионов кобальта в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, свидетельствуют косвенные данные: во-первых, даже при термообработке 850°C структурная модификация $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ сохраняется, т.е. происходит замед-

ление его фазового перехода в высокотемпературные формы $\delta\text{-}\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Во-вторых, восстанавливаемость кобальта ниже у образцов, прошедших более высокотемпературную обработку. Также из данных [17] следует, что с ростом концентрации Co в образце, в начале происходит монослойное образование CoAl_2O_4 , а затем образование Co_3O_4 .

На основании проведенного анализа изменения текстуры образцов СМ и их фазовых превращений в ходе термообработки формирование текстуры кобальтсодержащих катализаторов протекает следующим образом.

1. В ходе смешения и пептизации псевдобемита с нитратом кобальта происходит изменение размера глобул псевдобемита так, что ионы кобальта компенсируют его поверхностный заряд. Так как образование гидроксида кобальта не происходит вследствие низкого значения рН, то для уменьшения отталкивания между катионами кобальта происходит уменьшение размера глобул псевдобемита по мере увеличения концентрации катионов кобальта.

2. При температуре фазового превращения псевдобемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ текстура кобальтсодержащих образцов будет определяться размером глобул псевдобемита и стабилизацией их ионами кобальта. Зависимость изменения текстуры ($R_{\text{ср}}$ и $R_{\text{эф}}$) кобальтсодержащих образцов при термообработке от содержания кобальта имеет экстремум. Исходя из характера этой кривой, термостабильная текстура образуется в случае содержания кобальта (в пересчете на CoO) ~15 мас. %.

Авторы выражают благодарность Олегу Валентиновичу Крылову за ценные критические замечания, сделанные в ходе написания статьи.

Работа выполнена при поддержке государственного контракта № Л0131/2039 по федеральной целевой программе “Интеграция науки и высшего образования России на 2002–2006 годы”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липидус А.Л., Крылова А.Ю. // Рос. хим. журн. 2000. Т. 44. № 1. С. 43.
2. Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 516 с.
3. Катализ в C₁-химии / Под ред. В. Кальма. Л.: Химия, 1987. 296 с.
4. Химические вещества из угля / Под ред. Ю.М. Фальбе. М.: Химия, 1980. 614 с.
5. Viswanathan B., Gopalakrishnan R. // J. of Catalysis. 1986. V. 99. P. 342.
6. Ming H., Baker B.G. // Applied Catalysis A: General. 1995. V. 123. P. 23.
7. Adachi M., Yoshii K., Han Y.Z., Fujimoto K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1996. V. 69. P. 1509.
8. Хасин А.А., Пармон В.Н. // Изв. АН. 1999. № 4. С. 503.
9. Липпенс Б.К., Стеггерда И.И. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. 203 с.
10. Ji L., Lin J., Zeng H.C. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 204. P. 1783.
11. Цыганенко А.А., Филимонов В.Н. // Успехи фотоники. Л.: Ленинградский университет, 1974. Сб. 4. С. 51.
12. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 264 с.
13. Чашечникова И.Т., Воротынцев В.М., Пузий А.М. и др. // Укр. хим. журн. 1993. Т. 59. № 8. С. 813.
14. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
15. Powder Diffraction File. Hanawalt Search Manual. Inorganic Phases. Sets 1-42. 1992.
16. Семушкин В.Н. Рентгенографический определитель цеолитов. Новосибирск: Наука, 1986. С. 123.
17. Grimblot J., Bonnelle J.P., Beaufils J.P. // J. Electron Spectroscopy. 1976. V. 9. P. 449.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 621.762.214; 621.793

ТЕРМОРАСПАД ТЕТРАДИАЛКИЛАМИДОВ ТИТАНА

© 2005 г. А. К. Баев, В. Е. Михайлов

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 31.10.2003 г.

Исследован процесс термораспада и фрагментации тетрадиметиламида и тетрадиэтиламида титана. Установлены константы скорости и энергии активации разложения тетрадиметиламида титана, состав газообразных продуктов термического разложения. Показано, что нитрид титана может быть получен в процессе термораспада тетрадиметиламида титана.

Результаты изучения термического разложения алкиламидных соединений переходных металлов представлены в основном в виде тезисов докладов [1–4], что не позволяет составить полное представление о рассматриваемом процессе. Возможность синтеза тонких пленок нитридов и карбонитридов переходных металлов, обладающих рядом ценных физико-химических свойств, из алкиламидных соединений разложением их в газовой фазе требует более глубокого изучения этого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезированные тетрадиалкиламиды титана очищали многократной перегонкой в атмосфере азота и затем дополнительно переконденсацией. Их чистота по данным хроматографического метода анализа составляла 99.9 мол. % основного вещества. Исследования проводили статическим методом с мембранным нуль-манометром. Тетрадиалкиламиды титана, предварительно дегазированные вымораживанием в вакууме, разгоняли в ампулы переконденсацией жидким азотом на специальной стеклянной гребенке со шлифами. Исходные концентрации вещества в мембранной камере поддерживались за счет подбора навесок к объемам мембранных камер. Заполнение нуль-манометра проводили в цельнопаянной системе в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. переконденсацией жидким азотом после предварительной дегазации прогреванием под вакуумом с цеолитовым насосом. Температуру начала разложения исследуемых соединений устанавливали после перевода их в ненасыщенный пар с последующим нагреванием с шагом в 1 К при длительном выдерживании системы при каждой заданной температуре. Давление пара измерено манометром МЧР-3 с ценой деления 0.1 мм рт. ст. Термостатирование по всей длине мембранной камеры достигали массивным алюминиевым блоком с точностью ± 1 К. Состав газообразных продуктов разложения определяли на хроматографе ЛХМ-72, детектор пламенно-

ионизационный, колонка общей длиной 7 м состояла из 5 метров с 18% дионилфталатом, нанесенного на Chromaton-N, и 2 м с 20% раствора AgNO_3 в этиленгликоле, 1 : 3, нанесенного на Chromaton-N-AB. Обработку результатов проводили с помощью интегратора И-0.2. Экспериментальные данные обрабатывали с использованием метода наименьших квадратов с доверительным интервалом 0.95.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предварительных исследованиях ненасыщенного пара $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ и $\text{Ti}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ статическим методом установили начальную температуру их термического разложения 423 и 413 соответственно, путем длительного выдерживания постоянства температуры с шагом в 1 и 3 К. При постоянстве температуры процесс термораспада идет с увеличением давления пара, что позволяет определить из разности $p_{\text{исх}} - \Delta p$ уменьшение давления пара исходного соединения, его концентрацию в замкнутом объеме при заданной температуре во времени, где $p_{\text{исх}}$ – начальное давление соединения при температуре разложения определяется расчетом с использованием закона газового расширения из экспериментальных данных по ненасыщенному пару, Δp – прирост давления пара в процессе разложения к моменту τ .

Исследования термораспада тетрадиметиламида титана в газовой фазе выполнены при 504–527 К с исходными концентрациями $(1.78\text{--}1.82) \times 10^{-3}$ моль/л. Нижняя температурная граница определяется крайне низкой скоростью разложения, верхняя 530 К – крайне высокой скоростью разложения, так что выше этой температуры исключается возможность в используемом методе фиксировать изменение давления пара во времени.

Измеренные давления пара в интервале от 323 до 423 К соответствуют литературным данным по насыщенному пару $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ (рис. 1) [5, 6]. Экспериментальный рост давления пара изменяется

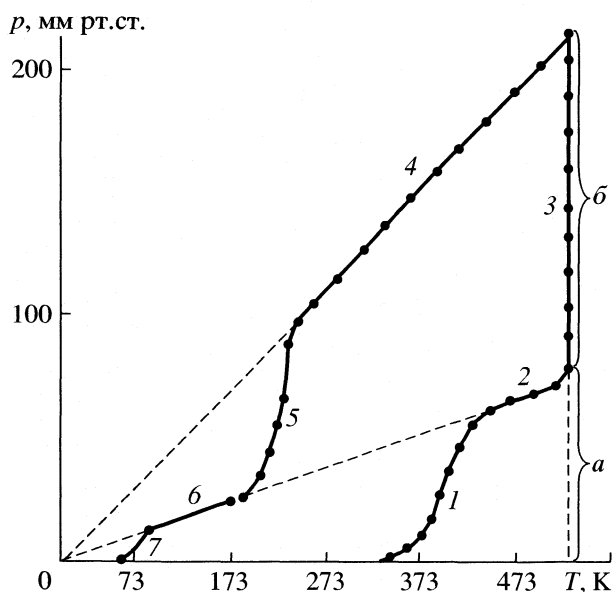


Рис. 1. Зависимости давления пара тетрадиметиламида титана и продуктов его разложения от температуры при $c = 1.79 \times 10^{-3}$ моль/л: 1 – давление насыщенного пара, 2 – соответствие закону Гей-Люссака, 3 – суммарное давление продуктов разложения и исходного соединения, 4 – изменение давления пара продуктов разложения, 5 – конденсация диметиламина, 6 – давление ненасыщенного пара метана, 7 – конденсация метана.

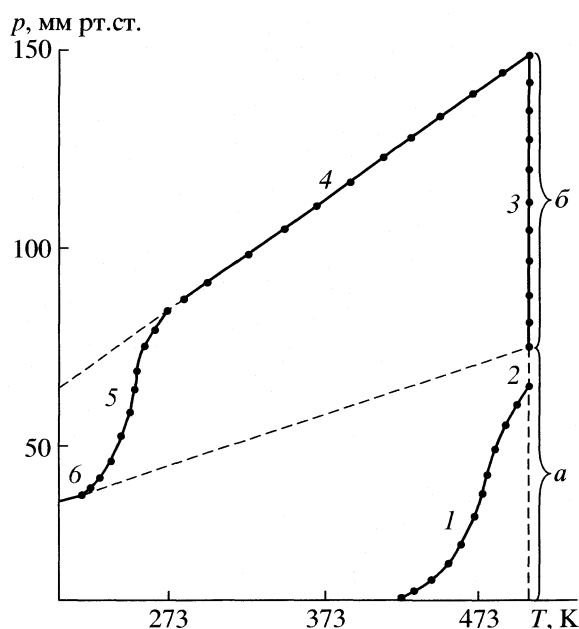


Рис. 2. Зависимости давления пара тетрадиэтиламида титана и продуктов его разложения от температуры: 1 – давление насыщенного пара, 2 – давление пара исходного соединения и продуктов термораспада, 3 – давление пара процесса термораспада, 4 – соответствие давления пара продуктов разложения с законом Гей-Люссака, 5 – конденсация диэтиламида, 6 – см. текст.

переходом в ненасыщенный пар (участок 2), расчет состава которого обосновал присутствие в парах мономерных форм молекул тетрадиметиламида титана. При 527 К наблюдается разложение $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ (линия 3). После длительного выдерживания с фиксированием неизменного давления (10–15 сут) систему охлаждали. В интервале температур 527–243 К давление пара продуктов термораспада снижается в соответствии с законом Гей-Люссака, следовательно, в заданном температурном интервале система остается однофазной, т.е. не происходит заметной конденсации каких-либо продуктов. Четко выраженный экспоненциальный ход кривой (участок 5) в области 243–185 К соответствует конденсации пара диметиламина, парциальное давление которого составляет ~72% общего давления пара в системе. Ниже 185 К давление пара изменяется согласно закону Гей-Люссака и при температуре кипения жидкого азота давление пара составляет 8–9 мм рт. ст., что соответствует давлению насыщенного пара метана. Этот факт также свидетельствует об отсутствии водорода в продуктах разложения $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$. На основании данных по давлению пара на участках 4–7 можно полагать, что общее давление пара метана и других возможных летучих углеводородов составляет ~28 об. %.

Тетрадиэтиламиду титана свойственна более низкая летучесть [5, 6] и пониженная температу-

ра начала разложения, поэтому его испарение (рис. 2, участок 1) выше 470 К сопровождается термораспадом (участок 2), что создает трудности перевода в ненасыщенный пар $\text{Ti}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$. В связи с этим общее давление пара $\text{Ti}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ рассчитывалось из исходной навески, объема мембранной камеры и температуры. При фиксированной температуре (линия 3) процесс термораспада тетрадиэтиламида титана идет с увеличением давления пара. После полного разложения охлаждение системы сопровождается уменьшением давления пара по закону Гей-Люссака (участок 4). Ниже 280 К линия 4 полого переходит в линию 6 с экспоненциальным ходом. Все это указывает на начало конденсации более труднолетучих углеводородов, диэтиламина, содержание которого из данных по парциальным давлениям и общего давления пара в системе можно оценить близким к 43 об. %. При температуре 76.5 К давление пара в системе отвечает содержанию метана.

Для выяснения роли гетерогенного фактора в изменении скорости процесса термораспада мы изучили влияние поверхности. С этой целью в мембранную камеру вводили стеклянные бусы и изменяли реакционную поверхность с 200 до 1200 м². Исследования выполнили с исходной концентрацией тетрадиметиламида титана 1.78×10^{-3} моль/л при 515 К. Полученные кинетические кривые (рис. 3) практически совпадают, что указывает на

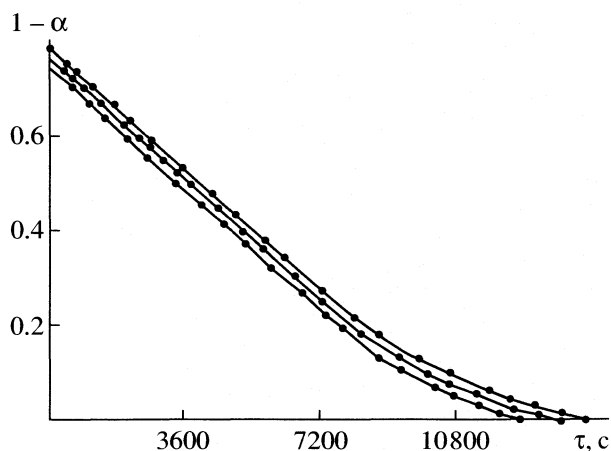


Рис. 3. Зависимости $1 - \alpha = f(\tau)$ термораспада тетрадиметиламида титана: $c = 1.78 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 515$ К при различных поверхностях.

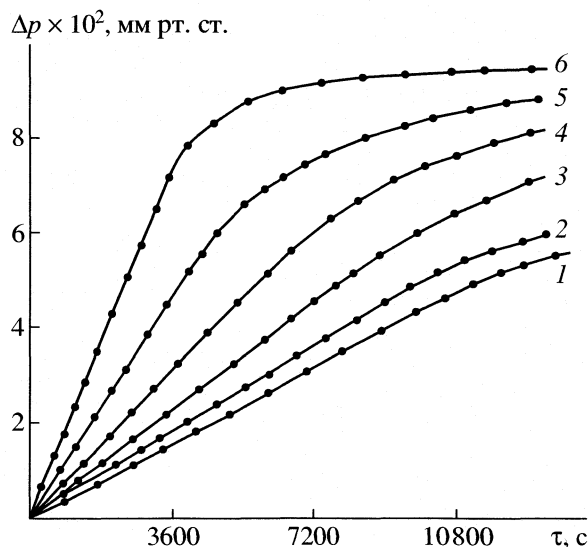


Рис. 4. Зависимости $\Delta p \times 10^2$ от времени термораспада $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$: 1 – 504, 2 – 507, 3 – 512, 4 – 515, 5 – 524, 6 – 527 К.

протекание в системе гомогенного процесса термораспада $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$. Результаты исследования термораспада этого соединения при различных температурах (рис. 4) указывают на кинетический вид кривых. Кинетические зависимости степеней разложения, рассчитанные из давления насыщенного пара исходного соединения и прироста давления пара (Δp) при $T = \text{const}$, от времени в координатах $1 - \alpha = f(\tau)$, где α – степень разложения, описываются прямой линией до глубины термораспада 0.63 (рис. 5). Выше этой величины скорость разложения постепенно отклоняется от прямолинейной зависимости. В соответствии с условиями эксперимента при установлении температуры часть вещества успевает разложиться, поэтому изоморфозы не выходят из одной точки. Ниже приведены константы скорости, полученные при их математической обработке

T, K	504	507	515	524	527
$k \times 10^{-5}, \text{c}^{-1}$	2.77	4.16	5.95	10.11	13.88

Зависимость установленных значений констант скоростей от температуры описывается уравнением

$$\lg k = (11.5 \pm 0.1) - (154.4 \pm 10.0)/2.3RT.$$

Результаты хроматографического анализа состава газовой фазы (табл. 1) показали, что основным компонентом является метан с содержанием этилена 78.05–80.69 мас. %. Эти данные согласуются с результатами тензиметрического исследования давления пара. Содержание этана, пропана, этилена и пропилена изменяется в пределах 1.91–2.85, 0.66–1.44, 6.41–7.58, 3.98–5.07 мас. % соответственно. Непредельных углеводородов образуется в процессе термораспада несколько больше, чем предельных углеводородов, за исключением ме-

тана. Углеводороды C_4 – C_5 присутствуют в малых количествах.

Совокупность тензиметрических и хроматографических исследований газообразных продуктов распада $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ обеспечила исчерпыва-

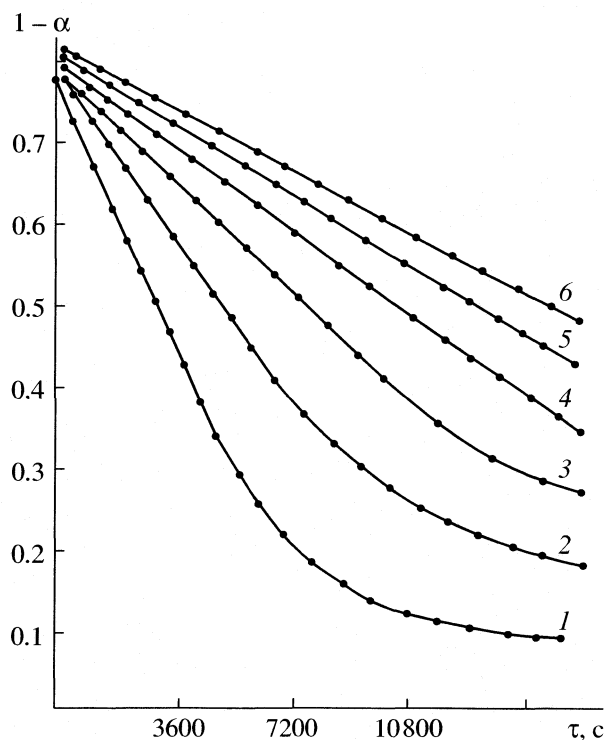


Рис. 5. Зависимости $1 - \alpha = f(\tau)$ разложения $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$: 1 – 527, 2 – 524, 3 – 515.5, 4 – 512, 5 – 507, 6 – 504 К.

Таблица 1. Состав газообразных углеводородов – продуктов разложения тетрадиметиламида титана (мас. %) при различных температурах

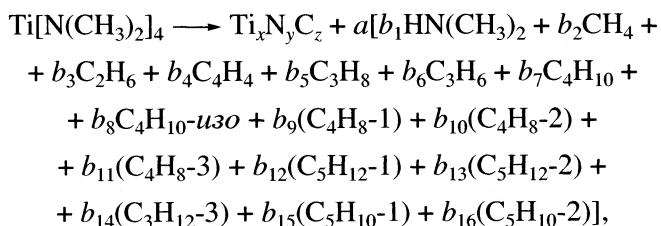
Компонент	504 K	507 K	515 K	524 K	527 K
CH ₄	80.69	78.31	80.47	78.05	80.10
C ₂ H ₆	2.85	2.05	2.27	1.91	1.97
C ₂ H ₄	6.41	7.58	7.40	7.70	7.40
C ₃ H ₈	1.44	0.78	0.94	0.73	0.66
C ₃ H ₆	3.98	4.76	4.47	5.07	4.74
<i>изо</i> -C ₄ H ₁₀	0.28	0.10	0.19	0.11	0.15
<i>н</i> -C ₄ H ₁₀	0.54	2.30	0.44	1.95	0.35
Бутен-1	0.42	0.61	0.48	0.65	0.59
<i>транс</i> -Бутен-2	1.57	1.90	1.66	2.10	1.94
<i>изо</i> -Бутен	0.14	0.26	0.25	0.30	0.31
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₂	0.72	0.48	0.54	0.51	0.51
<i>н</i> -C ₅ H ₁₂	0.15	0.08	0.11	0.09	0.10
ΣC ₅ H ₁₀	0.71	0.78	0.73	0.79	1.17

Таблица 2. Состав газообразных продуктов термораспада тетрадиметиламида титана (мас. %) при различных температурах

Компонент	504 K	507 K	515 K	524 K	527 K
HN(CH ₃) ₂	72.89	73.15	73.75	74.29	72.39
CH ₄	21.87	21.60	21.12	20.08	22.11
C ₂ H ₆	0.77	0.55	0.59	0.48	0.52
C ₂ H ₄	1.74	2.03	1.94	1.98	2.04
C ₃ H ₈	0.39	0.25	0.24	0.18	0.18
C ₃ H ₆	1.08	1.27	1.17	1.30	1.31
ΣC ₄ -C ₅	1.26	1.15	0.67	1.69	1.81

ющую информацию о газообразных продуктах (табл. 2), которая позволяет сделать вывод, что процесс термораспада Ti(N(CH₃)₂)₄ сопровождается образованием свободного диметиламина 70–73 и метана 20–22 мас. %. В процессе разложения образуется прозрачная пленка темно-золотистого цвета, легко удаляемая с поверхности стекла. Полученная пленка не травится в концентрированной азотной кислоте и травится в царской водке. Попытки установить содержание азота и углерода в твердом продукте при его сжигании не привели к точным результатам из-за трудности их выжигания. Количество твердого продукта было недостаточно для проведения исследований состава и структуры. Его выход и состав установлен на основании анализа газообразных продуктов (табл. 2),

величины суммарного давления паров исходного соединения и продуктов его превращения



где коэффициент a равен отношению давления продуктов термораспада к давлению паров тетрадиметиламида титана, b_i – мольные доли соответствующих углеводородов в составе продуктов реакции: $a = 3600$, b_i составили соответственно 0.7239, 0.2211, 0.005, 0.020, 0.018, 0.018, 0.0131,

Таблица 3. Состав газообразных продуктов разложения тетрадиэтиламида титана (мас. %) при различных температурах

Соединение	504 K	511 K	516 K	522 K	526 K
CH ₄	14.03	15.01	12.92	14.15	14.64
C ₂ H ₆	21.97	22.83	23.75	23.10	22.95
C ₂ H ₄	34.15	32.08	33.21	32.98	33.49
C ₃ H ₈	1.12	0.87	2.01	1.74	1.46
C ₃ H ₆	4.12	4.15	3.13	3.64	3.88
C ₄ H ₁₀	2.46	2.91	3.18	3.09	2.67
Бутен-1	7.13	7.86	8.15	6.89	7.50
<i>транс</i> -Бутен-2	6.66	5.92	5.08	7.01	6.43
<i>цис</i> -Бутен-2	1.94	2.93	3.11	3.63	2.81
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₂	0.36	0.23	0.18	0.32	0.21
<i>н</i> -C ₅ H ₁₂	0.45	0.44	0.36	0.31	0.28
ΣC ₅ H ₁₀	3.17	3.58	3.42	2.93	3.26
ΣC ₆ H ₁₂	2.76	2.96	3.42	1.41	2.20

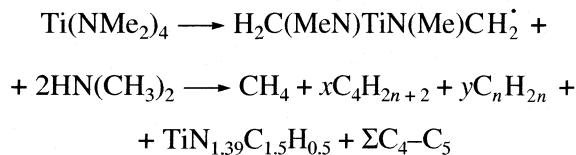
Таблица 4. Состав газообразных продуктов термораспада тетрадиэтиламида титана (мас. %) при различных температурах

Компонент	504 K	511 K	516 K	522 K	526 K
C ₄ H ₁₁ N	42.91	41.42	43.36	44.11	43.48
CH ₄	8.90	8.79	7.35	7.90	8.27
C ₂ H ₆	12.54	13.37	13.51	12.91	12.97
C ₂ H ₄	19.49	18.79	18.89	18.43	18.93
C ₃ H ₈	0.64	0.51	1.14	0.97	0.86
C ₃ H ₆	2.35	2.43	1.78	1.90	2.19
C ₄ H ₁₀	1.40	1.70	1.81	1.73	1.51
Бутен-1	4.07	4.60	4.64	3.85	4.24
<i>транс</i> -Бутен-2	3.80	3.46	2.90	3.97	3.63
<i>цис</i> -Бутен-2	1.11	1.72	1.76	2.03	1.59
C ₅ -C ₆	3.70	3.21	2.86	2.20	2.33

0.0004, 0.001, 0.0028, 0.0057, 0.0009, 0.0014, 0.0003, 0.0011, 0.0011, 0.0009.

Выполненный расчет материального баланса по каждому элементу привел к брутто-составу TiN_{1.39}C_{1.50}H_{0.50}, указывающему на присутствие в твердом продукте распада смеси различных соединений. Из данных анализа состава газообразных продуктов термораспада следует, что основными насыщенными по водороду соединениями являются HN(CH₃)₂ и CH₄. Их образование можно

объяснить протеканием радикальных процессов Н-перехода



с образованием отмеченного выше состава твердого продукта, предельных и непредельных углеводородов.

Таблица 5. Масс-спектр $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (I – относительная интенсивность)

Ионы	m/e	I
$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4^+$	224	следы
$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3(\text{NMe})^+$	209	следы
$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2(\text{NMeCH}_2)^+$	179	6
$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2(\text{NCH}_2\text{CH})^+$	177	72
$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2(\text{NCH}_2)^+$	164	следы
$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2(\text{NC})^+$	162	следы
$\text{Ti}(\text{NMeCH}_2)_2(\text{NC})^+$	147	следы
$\text{Ti}(\text{NMe}_2)(\text{NMe})(\text{NC})^+$	146	1
$\text{Ti}(\text{NMe}_2)(\text{NCH}_2)(\text{NC})^+$	134	300
$\text{Ti}(\text{NMe}_2)\text{NCH}_2^+$	131	1
$\text{Ti}(\text{NMe})(\text{CH}_2\text{N})(\text{NC})^+$	115	14
$\text{Ti}(\text{NCHCH})\text{NCH}^+$	112	29
$\text{Ti}(\text{NMeNCH}_2)^+$	105	92
$\text{Ti}(\text{NMeNCH})^+$	104	1
$\text{Ti}(\text{NCH}_2\text{NCH})^+$	103	12
$\text{Ti}(\text{NCH}_2)^+$	102	1
$\text{Ti}(\text{H}_2\text{NCH}_3)^+$	79	127

Наложение процесса термораспада на испарение исключило возможность определить константы скорости разложения тетрадиэтиламида титана, поэтому продукты термораспада были проанализированы на хроматографе ЛХМ-72 (табл. 3). Основными продуктами являются непредельные углеводороды, содержание которых с одинаковым числом атомов углерода превышает содержание соответствующих предельных углеводородов. Количественное содержание всех образующихся газообразных продуктов по данным тензиметрического исследования и хроматографического метода приведены в табл. 4. Основными газообразными продуктами термораспада $\text{Ti}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ являются диэтиламин (41.42–44.11), этилен (18.43–19.49), этан (12.54–13.37), метан (7.90–8.90 мас. %). Образующаяся на поверхности мембранной камеры твердая пленка травится в царской водке и не травится в концентрированной азотной кислоте. Для составления представления о составе твердых продуктов распада выполнен расчет материального баланса по аналогии с расчетом термораспада $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$. Проведенные расчеты привели к брутто-формуле твердого продукта разложения тетрадиэтиламида титана состава $\text{TiN}_{2.73}\text{C}_{14.84}\text{H}_{0.47}$.

Повышенное содержание азота (в два раза) и углерода (на порядок) в твердых продуктах распада $\text{Ti}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ по сравнению с $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ ука-

зывает на значительное содержание карбидной формы. Сравнительно низкое содержание углерода в продуктах термораспада $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ позволяет рассматривать его в качестве более перспективного соединения для синтеза нитрида титана газофазным методом.

В этой связи принципиальное значение имеет масс-спектрометрическое исследование процесса фрагментации алкиламидных соединений титана, выполненное на масс-спектрометре МН-1305, переоборудованном для термодинамических исследований с применением дозирующего устройства напуска паров в ионизационную камеру. Ионизация паров изучаемых веществ осуществлялась методом электронной бомбардировки. Регистрирующей системой ионных токов служил счетчик ионов МН-03. Повышение разрешающей способности прибора по диапазону масс при изучении спектров было достигнуто при ускоряющем напряжении 3 кВ. Разрешающая способность прибора составляла 550 мас. ед. В качестве реперных точек были использованы ионные токи Hg^+ и Hg^{2+} . Масс-спектр $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ и $\text{Ti}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ снимался при комнатной температуре, что исключило возможность распада основной формы молекулы на другие молекулярные формы под действием температуры.

Масс-спектр этих соединений состоит из многих ионных фрагментов (табл. 5, 6). Молекулярные ионы $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4^+$ и $\text{Ti}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4^+$ присутствуют в виде следов и имеют максимальные значения m/e – 224 и 336 соответственно, равные их молекулярным массам. Полученные масс-спектрометрические данные подтверждают известное положение, что интенсивность молекулярного иона всегда выше у более стабильных ионов, и что образование осколочных ионов выгоднее с понижением интенсивности молекулярного иона. Фрагментация соединений $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ и $\text{Ti}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ происходит по типу диссоциации с сохранением последовательности связи и образованием катионов и радикалов. В случае фрагментации по типу перегруппировки должно происходить изменение последовательности связи с образованием катион-радикал меньшей массы и нейтральных устойчивых молекул, присутствие которых в масс-спектре $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ и $\text{Ti}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ не обнаружено. В масс-спектре $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ более высокую интенсивность имеют ионы с тремя, двумя и одним атомом азота, включая $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{NCH}_2\text{CH})^+$, $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{NCH}_2\text{CH}_3)^+$, $\text{TiNCH}_3\text{NCH}_2^+$, $\text{TiNCH}_2\text{NCH}^+$, $\text{TiH}_2\text{NCH}_3^+$, образование которых происходит с потерей атома водорода и алкильных групп. Интенсивности этих ионов равны 72, 300, 92, 12 и 127 соответственно. Все остальные ионы представлены в незначительной степени.

Таблица 6. Масс-спектр $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$ (I – относительная интенсивность)

Ионы	m/e	I	Ионы	m/e	I
$\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4^+$	336	0.5	$\text{Ti}[\text{NEt}(\text{C}_2\text{H}_4)]_2(\text{NEt})^+$	232	1.5
$\text{Ti}(\text{NEt}_2)_3(\text{NEt})^+$	307	0.5	$\text{Ti}[\text{NEt}(\text{CHCH}_2)]_2(\text{NEt})^+$	231	2
$\text{Ti}[\text{NEt}(\text{CHCH}_2)]_3(\text{NEt})^+$	301	следы	$\text{Ti}[\text{NEt}(\text{CHCH}_2)]_2\text{N}(\text{CHCH}_2)^+$	230	1
$\text{Ti}[\text{NEt}(\text{CHCH}_2)]_3(\text{NCHCH}_3)^+$	299	следы	$\text{Ti}[\text{NEt}(\text{C}_2\text{H}_4)]_2(\text{NCH})^+$	216	2
$\text{Ti}(\text{NEt}_2)_3(\text{NMe})^+$	293	0.5	$\text{Ti}(\text{NEt}_2)_3(\text{NHet})^+$	208	1
$\text{Ti}(\text{NEt}_2)_3(\text{NCH}_2)^+$	292	–	$\text{Ti}(\text{NEt}(\text{C}_2\text{H}_4)]_2\text{N}^+$	203	неопред.
$\text{Ti}(\text{NEt}_2)_3(\text{NCH})^+$	287	1	$\text{TiH}_4(\text{NEt}_2)_2^+$	196	неопред.
$\text{Ti}(\text{NEt}_2)_3(\text{NH}_2)^+$	280	–	$\text{TiH}_2(\text{NEt}_2)_2^+$	194	4
$\text{Ti}[\text{NEt}(\text{CHCH}_2)]_3\text{N}^+$	272	1	$\text{Ti}(\text{NEt}_2)(\text{NEt})(\text{CH}_2)^+$	191	11
$\text{Ti}[\text{NEt}(\text{CHCH}_2)]_2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CHCH}_2)]\text{N}^+$	271	1	$\text{Ti}[\text{NEt}(\text{C}_2\text{H}_4)]_2^+$	190	1
$\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CHCH}_2)]_2[\text{NEt}(\text{CHCH}_2)]\text{N}^+$	270	0.5	$\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)][\text{NCH}_2(\text{CH}_2)]^+$	189	6
$\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CHCH}_2)]_3\text{N}^+$	269	следы	$\text{Ti}[\text{NEt}(\text{C}_2\text{H}_4)][\text{N}(\text{Et})(\text{CH}_2)]^+$	176	1
$\text{TiH}_2(\text{NEt}_2)_3^+$	266	1	$\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)]_2[\text{N}(\text{Et})(\text{CH}_2)]^+$	175	3
$\text{TiH}(\text{NEt}_2)_3^+$	265	следы	$\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)]_2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2)]^+$	174	0.5
$\text{Ti}(\text{NEt}_2)_3^+$	264	1	$\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)]_2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3)(\text{C})]^+$	173	2
$\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2[\text{NEt}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$	263	0.5	$\text{Ti}[\text{NEt}_2(\text{NEt})]^+$	163	22
$\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2[\text{NEt}(\text{CHCH}_2)]$	262	1	$\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2(\text{NEt})^+$	158	1
$\text{Ti}(\text{NEt}_2)[\text{NEt}(\text{CHCH}_2)]_2^+$	260	1	$\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)]_2(\text{NC}_2\text{H}_5)^+$	156	2
$\text{Ti}[\text{NEt}(\text{CHCH}_2)]_2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CHCH}_2)]^+$	257	1	$\text{TiN}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}_3\text{C}_2$	154	3
$\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CHCH}_2)]_3^+$	255	1	$\text{TiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	135	39
$\text{Ti}[\text{NEt}(\text{CH}_2)](\text{NEt}_2)_2^+$	249	1	TiN_3CH^+	123	63
$\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2(\text{NEtC}_2\text{H}_4)^+$	235	1	TiN_3C^+	122	9
$\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2(\text{NC}_2\text{H}_3)^+$	234	2			

В масс-спектре $\text{Ti}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ высокую интенсивность имеют ионы с низкими массами и содержанием атомов азота два и один, включая титан, что характерно для конца процесса фрагментации. В интервале масс 336–184 фрагменты имеют незначительную интенсивность. Таким образом, в процессе электронного воздействия на тетрадиметиламид титана и тетрадиэтиламид титана происходит фрагментация с увеличением долевого содержания титана и азота в каждом образующемся ионе, при этом более обогащенными являются фрагменты, принадлежащие $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ по сравнению с фрагментами $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_5)_2)_4$, что обусловлено более высокой прочностью связи $\text{Ti}-\text{N}$ в соединении $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$. Это находится в хорошем согласии с термохимическими данными работы [7]. Наличие фрагментов высокой интенсивности с низким значением массы при значительном содержании атомов азота в исследуемых соединениях служит указанием на более прочную связь $\text{Ti}-\text{N}$ по сравнению со связью $\text{N}-\text{C}$, что также согласуется с результатами термохимических исследований [7].

Это является основанием в пользу выбора тетрадиметиламида титана для синтеза нитрида ти-

тана в газофазном методе и тетрадиэтиламида титана для получения карбонитридов титана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sugiyama K, Pac C., Takahashi Y., Motojima S. // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. № 11. P. 1545.
2. Кутырева В.В., Варюхин В.А., Суворова О.Н. и др. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1979. Т. 15. № 10. С. 1592.
3. Дягилева Л.М., Цыганова Е.М., Марьин В.П., Александров Ю.А. // II Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Горький, 1982. С. 330.
4. Гайдый И.Л. // III Всесоюз. совещание по применению металлоорганических соединений для получения металлических и окисных покрытий. Горький, 1980. С. 23.
5. Баев А.К., Михайлов В.Е., Баев А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28, В. 7. С. 115.
6. Ратьковский И.А., Тарасенко В.М., Ашуйко В.А., Яечко С.Э. // Химия и хим. технология. Минск, 1976. № 11. С. 105.
7. Баев А.К., Михайлов В.Е. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 7. С. 1713.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

СЕЛЕКТИВНОЕ БИОИМИТАЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛОВОГО СПИРТА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОПОРФИРИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2005 г. Л. Гасанова*, Ч. Мустафаева*, И. Нагиева**, А. Аббасов*, А. Магеррамов**,
Дж. Тёрнер***, Т. Нагиев*,**

*Национальная академия наук Азербайджана, Институт химических проблем, Баку

E-mail: tnagiev@itpcht.ab.az

**Бакинский государственный университет

***Department of Chemistry, Virginia Commonwealth University, Richmond, VA, USA

Поступила в редакцию 09.03.2004 г.

Исследованы процессы селективного окисления этилового спирта пероксидом водорода на синтезированных гетерогенных железопорфириновых биоимитаторах – $\text{PPhFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TPhPPhFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{per-FTPhPPhFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и их сравнительная пероксидазная активность в достаточно мягких условиях (120–180°C). Определены природа и количество кислотно-основных центров нейтрального носителя Al_2O_3 , что позволило предложить вероятный механизм действия биомиметиков в рамках представлений о механизме пероксидазных реакций. Представлены резонансные раман-спектры для нанесённого на Al_2O_3 гема, которые позволили сделать вывод об участии донорного аксиального лиганда иона железа и подтвердить предположение о наличии связи $\text{Fe}^{3+}\text{—O—Al}$. Установлена синхронизация кинетических кривых каталазной и пероксидазной реакций этилового спирта, что дало возможность с помощью уравнения детерминанты количественно оценить степень синхронизации; для оптимального условия составляет $D = 0.30\text{--}0.50$.

Принципиально новые промышленные процессы селективного окисления могут быть разработаны при использовании в качестве окислителя пероксида водорода. За последние годы в этом направлении наблюдается существенное продвижение: синтезированы и исследованы новые биомиметические катализаторы, которые моделируют работу монооксигеназных ферментов, в частности цитохрома P-450 [1, 2].

Синхронизация пероксидазной реакции с реакцией разложения пероксида водорода при участии гетерогенных биомиметических катализаторов позволяет осуществить их в режиме взаимного усиления и ослабления (химическая интерференция) [3, 4] и в сравнительно мягких условиях достаточно легко регулировать скорость их протекания. Эта нетрадиционная технология химического эксперимента была использована нами для селективного окисления этилового спирта (пероксидазная реакция) пероксидом водорода в ацетальдегид (AcH) в присутствии биомиметических катализаторов – гемина, тетрафенилпорфирина железа (TPhPPhFe^{3+}) и перфтортетрафенилпорфирина железа ($\text{per-FTPhPPhFe}^{3+}$), нанесённых на оксид алюминия.

Как известно, биомиметические катализаторы, являющиеся имитационными аналогами геминсодержащих ферментов, представляют собой H^+ -зависимые окислительно-восстановительные систе-

мы [5]. Металлопорфириновые биомиметики, содержащие в качестве матрикса неорганические оксиды, например Al_2O_3 , имеют кислотно-основные центры, которые играют существенную роль в механизме образования продуктов реакции. К сожалению, по этому вопросу имеется очень ограниченное количество сведений. Практически отсутствуют данные о качественных и количественных характеристиках поверхностных кислотно-основных центров многих неорганических матриц, несущих в адсорбированном состоянии производные железо-порфиринов. В настоящем исследовании приводятся данные по определению природы и количественной оценке кислотно-основных центров нейтральной Al_2O_3 , что, несомненно, позволит подойти к трактовке механизма действия биомиметиков в рамках представлений о механизме ферментативных реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Синтез активных центров биомиметических катализаторов (TPhPPhFe^{3+} и $\text{per-FTPhPPhFe}^{3+}$) представляет собой многостадийный процесс, который описан в [6, 7]. В качестве протопорфиринового Fe^{3+} активного центра брали гемин фирмы BDH с содержанием железа 8.64%.

Твердой матрицей, на которой иммобилизовали активные центры, служил активированный,

или нейтральный оксид алюминия (Aldrich, стандартный) в виде частиц сферической формы, диаметром 1.5 мкм с удельной поверхностью не менее 500 м²/г.

Пероксид водорода (пергидроль) марки “х. ч.” очищали от возможных примесей (в частности от стабилизаторов) вакуумной перегонкой. Исходным сырьем служил этиловый спирт марки “х. ч.”.

Методы. Активные центры биомиметических катализаторов – гемин, TPhPFe³⁺ и per-FTPhPFe³⁺ – по разработанным нами методикам наносили на поверхность нейтрального или активированного Al₂O₃ [4]. Геминсодержащий пероксидазный биомиметатор готовили по известной методике [8, 9]: полученный миметик PPhFe³⁺OH/Al₂O₃ содержал 1.8 мг гематина на 1 г носителя. Биомиметический катализатор (TPhPFe³⁺OH/Al₂O₃) синтезировали путем адсорбции TPhPFe³⁺OH из его раствора в бензоле на оксид алюминия; адсорбированное количество составляло 0.76 мг/г. Иммобилизацию per-FTPhPFe³⁺OH на Al₂O₃ осуществляли из его раствора в диметилформамиде посредством пропитки оксида алюминия в количестве 1.58 мг/г [10].

Экспериментальное исследование газовой фазы пероксидазной реакции с участием пероксида водорода проводили в проточном кварцевом реакторе с объемом реакционной зоны 3 см³ (*d* = 1.8 см), конструкция которого обеспечивала ввод H₂O₂ в неразложившемся виде [5]. Для анализа продуктов реакции использовали газожидкостную хроматографию с насадочной колонкой (длина 100 см, *d* = 0.3 см), в которой в качестве адсорбента использовали “Порапак Q” со следующими параметрами: температура колонки 120°C, давление газа-носителя (гелия) 0.4 кгс/см².

Каталазная активность. Синтезированные катализаторы подвергали жидкофазному тестированию на каталазную активность в статической системе. По результатам данного тестирования можно было утверждать, что синтезированные биомиметаторы имеют высокую каталазную активность. Следует заметить, что TPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ и per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ проявили высокую устойчивость к воздействию окислителя и его интермедиатов, а также нагреву. Перфторированный биомиметик дополнительно был испытан к воздействию высоких концентраций окислителя – H₂O₂. В течение длительного времени этот биомиметический катализатор стабильно проявлял высокую каталазную активность в 30%-ном водном растворе H₂O₂, тем самым демонстрируя уникальную устойчивость к воздействию высокоактивных интермедиатов окислителя.

Исследование кинетических закономерностей селективного окисления C₂H₅OH (пероксидазная реакция) проводили в интервале 120–240°C при атмосферном давлении, объемных скоростях подачи этилового спирта 0.30–0.92 мл/ч и пероксида

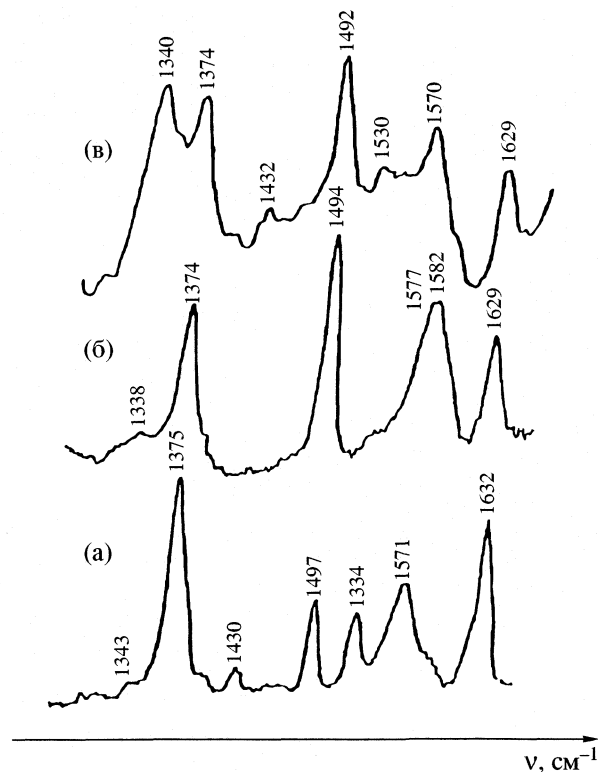


Рис. 1. Резонансные раман-спектры: а – свободного хлорида гемина, б – 1%-ного биомиметатора (катализатора), в – биомиметатора после реакции с H₂O₂.

водорода 1.92–4.80 мл/ч, мольных соотношениях C₂H₅OH : H₂O₂ равных 1 : 2.

С целью выяснения природы взаимодействия между порфириновым ионом Fe³⁺ и матрицей (Al₂O₃) были сняты и интерпретированы резонансные раман-спектры для биомиметатора PPhFe³⁺OH/Al₂O₃. На рис. 1 представлены характерные резонансные раман-спектры: спектры электронного отражения для нанесенного гема несколько изменяются по сравнению со спектрами для свободного, что подтверждается изменением интенсивностей 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 Al₂O₃. Кроме того, было выяснено сходство значений частот резонансных раман-спектров для PPhFe³⁺OH/Al₂O₃ с характерными для железопропорфирина каталазы [11]. Подобное исследование позволило сделать вывод об участии донорного аксиального лиганда иона железа, что подтверждает предположение о наличии связи Fe³⁺–O–Al [12]. Так как TPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ и per-FTPhPFe³⁺OH/Al₂O₃ относятся к железопорфиринсодержащим системам, то и для них можно ожидать как в случае с PPhFe³⁺OH/Al₂O₃, резонанса раман-спектров аналогичного характера.

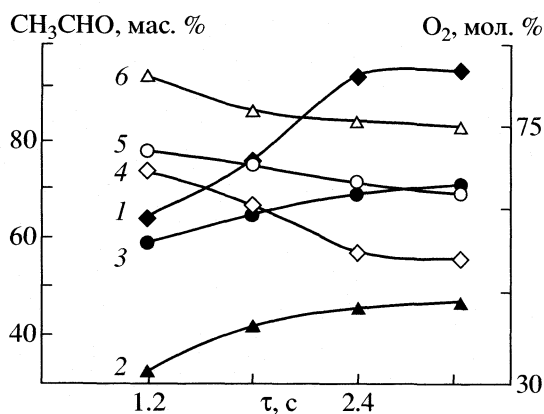


Рис. 2. Зависимости выходов продуктов селективного окисления C_2H_5OH (1–3 — CH_3CHO , 4–6 — O_2) на $TPhPFe^{3+}OH/Al_2O_3$, (1, 4), $PPFe^{3+}OH/Al_2O_3$ (2, 5) и $perFTPhPFe^{3+}OH/Al_2O_3$ (3, 6) от времени контакта τ при $180^\circ C$ и $c_{H_2O_2} = 20$ мас. %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее в наших исследованиях [4, 13–15] было показано, как применение методов имитационного катализа для активации С–Н-связи в алканах и алкенах с последующим их монооксигенированием позволило разработать высокоселективные и эффективные катализаторы эпоксидирования и гидроксирования. Эти катализаторы, по существу, представляют собой имитационные модели монооксигеназных ферментов, одним из ярких представителей которых является цитохром Р-450.

Наиболее привлекательной стороной этих биоимитационных катализаторов является их способность функционировать в относительно жестких условиях, при которых ферменты просто не могут существовать. Показано, что устойчивость биомиметика к воздействию нагрева и окислителя во многом определяется реакционной способностью протопорфиринового кольца [4].

Возможности биоимитационного катализа, продемонстрированные нами на примере имитационного моделирования монооксигеназных ферментов [2, 4, 6], привели к выводу о возможности использования этих биоимитационных систем для осуществления не менее важной в фундаментальном и практическом отношениях пероксидазной реакции, которая в терминах химической кинетики называется окислительным дегидрированием. В настоящее время наблюдается весьма значительный интерес к процессам окислительного дегидрирования алканов и других углеводородов с участием окислителей, отличающихся от молекулярного кислорода, в особенности пероксида водорода [16]. Необходимо было выбрать модельную пероксидазную реакцию, на которой можно было бы изучить не только возможность осуще-

ствления этой реакции, но и ее физико-химические особенности. С этой целью, в качестве модельного соединения выбрали этиловый спирт, который, как известно, является классическим пероксидазным субстратом [17].

На рис. 2 приведены зависимости выходов ацетальдегида (CH_3CHO) и молекулярного кислорода (O_2) в реакции селективного окисления этилового спирта в присутствии биомиметиков от времени контакта: при малых временах контакта (до $\tau = 2.3$ с) выход ацетальдегида (пероксидазная реакция) во всех трех случаях существенно возрастает, а каталазная активность (выход O_2) при этом снижается. С увеличением τ пероксидазная активность уменьшается, а каталазная, напротив, заметно растет. Отсюда становится очевидной синхронизация кинетических кривых каталазной и пероксидазной реакций, что, несомненно, свидетельствует о взаимодействии и когерентном характере этих двух реакций. Ход кинетических кривых каталазной реакции указывает на то, что практически полный распад H_2O_2 в O_2 протекает при малых значениях τ , при этом наблюдаемый выход ацетальдегида в реакции окисления C_2H_5OH пероксидом водорода незначителен.

При сравнении пероксидазных активностей трех образцов биомиметиков выявлено, что наибольшей активностью обладает $TPhPFe^{3+}OH/Al_2O_3$, а наименее активным является $PPFe^{3+}OH/Al_2O_3$. Заметное различие в активностях, вероятно, в случае с геминным миметиком связано с тем, что адсорбированный гемин все же окисляется по С–Н-связи в мостиковом положении как самим окислителем, так и его интермедиатами, и этот процесс с увеличением времени контакта усиливается, снижая общее количество активных центров. Между тем, $TPhPFe^{3+}OH/Al_2O_3$ проявил не только высокую активность, но и значительную устойчивость к окислению. Это, прежде всего, объясняется замещением мостиковых атомов водорода в порфириновом кольце на фенильные радикалы, что придало мостику между пиррольными фрагментами устойчивость. Кроме того, это обстоятельство позволяет нам утверждать, что пиррольные атомы водорода, по крайней мере, в условиях наших экспериментов не подвергаются окислению. Присутствие же фенильных радикалов в порфириновом кольце в целом уменьшает ее π -электронную плотность, что в свою очередь придает центральному иону переходного металла (Fe^{3+}) более кислый характер и усиливает его монооксигеназную и пероксидазную активности [2].

Что же касается перфторированной формы тетрафенилпорфирина Fe^{3+} , то, безусловно, она, как было показано в [4], обладает практически абсолютной устойчивостью к действию пероксида водорода и его интермедиатов. К сожалению, фтор как галоген в этом соединении усиливает

ароматичность порфиринового кольца, при этом несколько уменьшается кислотность иона Fe^{3+} и снижаются его сравнительная монооксигенная и пероксидазная активности.

На рис. 3 представлены зависимости выходов ацетальдегида от температуры. При сравнении пероксидазных активностей трех образцов биомиметических катализаторов показало, что повышение температуры до 230°C во всех случаях способствует увеличению выходов ацетальдегида, при этом биомимик $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ обладает наибольшей пероксидазной активностью – выход ацетальдегида составляет 93.5 мас. %. Сравнительно низкую активность $\text{PPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ еще можно объяснить тем обстоятельством, что присутствующие метильные фрагменты пропионовой кислоты в протопорфирине (гемине) в условиях газофазного окисления, по всей вероятности, окисляются и приводят к снижению его активности. Образование побочных продуктов, а также уксусной кислоты в продуктах реакции не наблюдалось.

На рис. 4 представлены экспериментальные данные, показывающие расход пероксида водорода в каждой из синхронизированных реакций окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и распада H_2O_2 в зависимости от времени контакта. Видно, что общий расход H_2O_2 в обеих реакциях равен его исходному количеству. Это позволяет нам сделать следующее заключение: при любых условиях суммарный выход продуктов реакции будет иметь постоянную величину расхода H_2O_2 (актора), справедливо следующее выражение [2]:

$$f_0 = f_1 + f_2 = \text{const}, \quad (1)$$

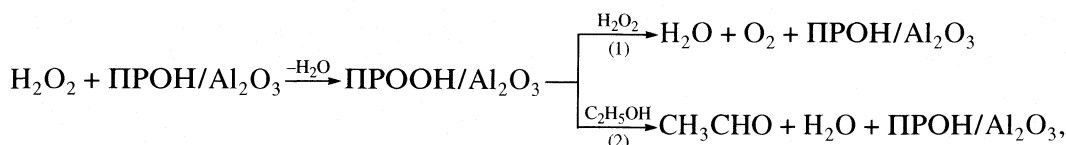
где f_0 – исходное количество H_2O_2 ; f_1 и f_2 – соответственно количество H_2O_2 , расходуемого в каталазной и пероксидазной реакциях.

Выполнение условия когерентности химической интерференции (1) в результате взаимодействия двух синхронных реакций приводит к тому, что скорость каталазной реакции (распад H_2O_2) уменьшается, в то время как скорость другой, синхронизированной с ней реакции (пероксидазной) увеличивается, и наоборот. Таким образом, подобные зависимости свидетельствуют о том,

что обе реакции (каталазная и пероксидазная) не только синхронно протекают, но и когерентно взаимодействуют между собой [2, 4].

На рис. 5 приведены зависимости выходов продуктов каталазной и пероксидазной реакций от времени контакта при различных температурах на гетерогенном биомиметическом катализаторе $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Кинетические кривые выходов ацетальдегида в интервале $120\text{--}160^\circ\text{C}$, как правило, проходят через максимум при $\tau = 2.0$ с. Затем с увеличением τ они снижаются, наиболее резко при 120°C . Такой характер синхронных кинетических кривых, по-видимому, связан с тем, что каталитическая активность $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с увеличением температуры проявляется в обеих синхронных реакциях с различной силой: с повышением температуры каталазная активность при временах контакта $\tau > 2.0$ с заметно выше, чем пероксидазная активность, которая при этом синхронно уменьшается. Наблюдаемая кинетическая закономерность в протекании этих двух синхронных реакций наглядно проявляется при 180°C : кривая накопления ацетальдегида в изученном интервале времени контакта не имеет экстремального характера, а закономерно снижается и, наоборот, кривая каталазной реакции идет вверх. При более высоких температурах наблюдается стабилизация выходов ацетальдегида и O_2 : высокая скорость разложения H_2O_2 при этих температурах приводит к резкому снижению его концентрации, что влияет на скорости протекания обеих синхронизированных реакций.

Как известно [2], в исследуемых реакционных системах каталазные, монооксигенные и пероксидазные реакции имеют общий интермедиат, представляющий собой активированный и связанный с биомиметиком фрагмент пероксида водорода – OON . С участием этого высокоактивного промежуточного интермедиата в реакционной среде происходит бифуркация, ответственная за наблюдаемую в системе химическую интерференцию, выраженную во взаимном усилении и ослаблении представленных ниже реакций:



где П – заместители в порфириновом кольце; (1) и (2) – соответственно каталазная (первичная) и пероксидазная (вторичная) реакции. Кинетические условия, при которых проявляется химичес-

кая интерференция, количественно оцениваются с помощью уравнения детерминанты [1]:

$$D = v(f_1/f_c + f_2/f_c)^{-1},$$

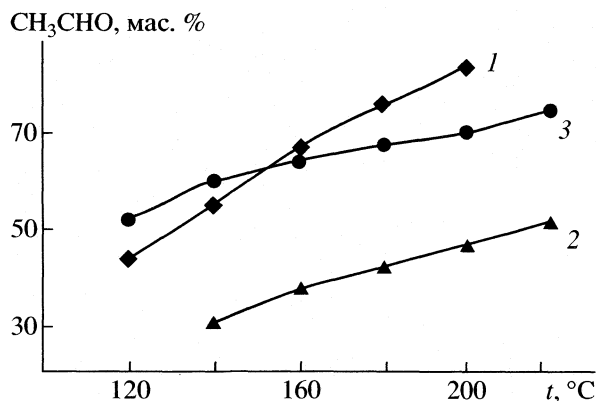


Рис. 3. Зависимости выходов CH_3CHO от температуры на биоимитаторах; 1–3 – см. рис. 2.

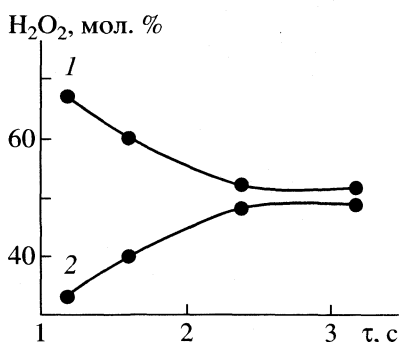


Рис. 4. Расход H_2O_2 в первичной (1) и во вторичной (2) реакциях на $\text{TPhPF}^3+\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 180°C , $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20$ мас. %, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 2$.

где f_c – количество израсходованного этилового спирта, v – стехиометрический коэффициент пероксида водорода (актора), который в нашем случае $v = 1$. Вычисленное с помощью приведенного уравнения экспериментальное значение детерминанты для оптимального режима биомиметического окисления этилового спирта в ацетальдегид на $\text{TPhPF}^3+\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (180°C , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20$ мас. % (в водном растворе), молярное соотношение $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 2$, $\tau = 1.6\text{--}3.2$ с) составляет $D = 0.30\text{--}0.50$. Согласно шкале детерминанты химической интерференции [1, 5], это значение находится в области химического сопряжения, когда первичная реакция разложения H_2O_2 индуцирует вторичную реакцию окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (пероксидазная реакция).

Таким образом, обе синхронные реакции, благодаря выполнению условия когерентности ($f_0 = \text{const}$) и индуцирования ($D = 0.30\text{--}0.50$) находятся в состоянии взаимодействия, образуя химическую интерференционную картину в виде синхронизированных и взаимосвязанных кинетических кривых каталазной и пероксидазной реакций. Эти две когерентные синхронные реакции, катализируе-

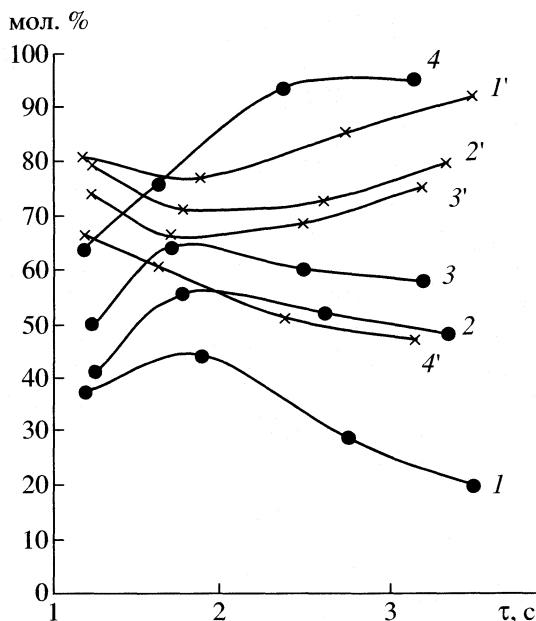
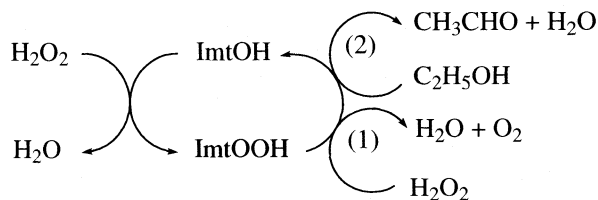


Рис. 5. Зависимости выходов продуктов реакции (1–4 – CH_3CHO , 1'–4' – O_2) на биоимитаторе $\text{TPhPF}^3+\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от времени контакта при различных температурах: 1, 1' – 120°C , 2, 2' – 140°C , 3, 3' – 160°C , 4, 4' – 180°C .

мые гетерогенными биоимитаторами, описываются с помощью следующего механизма:



Здесь ImtOH – биоимитаторы ($\text{PPFe}^3+\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TPhPF}^3+\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{per-FTPhPF}^3+\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$), ImtOOH – интермедиат. Обе изображенные на схеме реакции протекают через общий интермедиат ImtOOH , который является переносчиком индуцирующего действия первичной (каталазной) реакции на вторичную (пероксидазную).

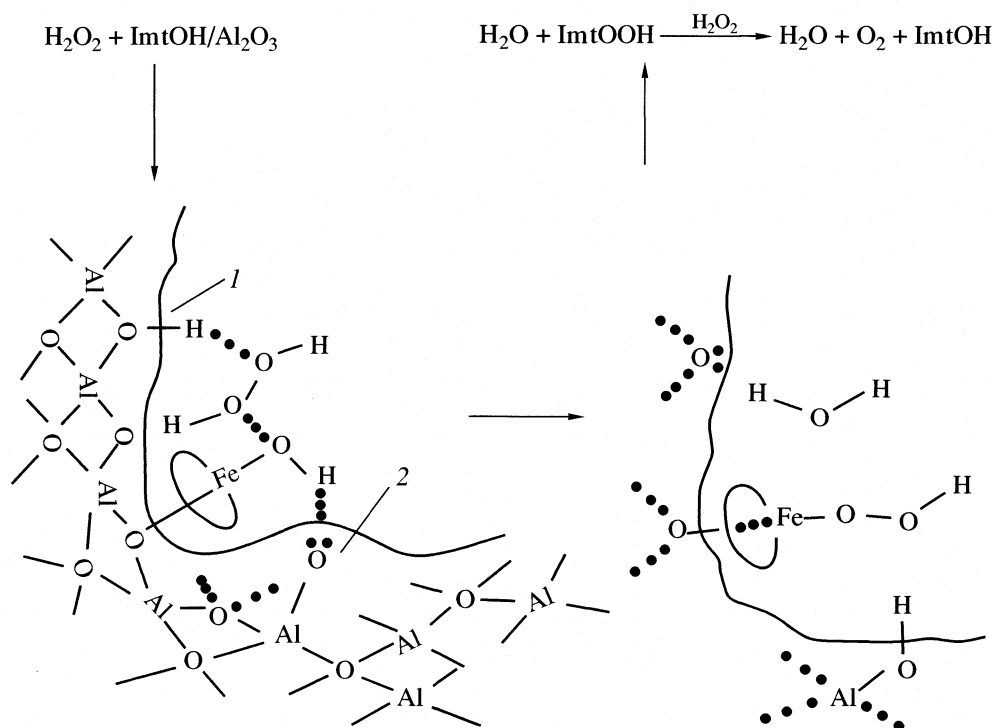
Рассматриваемые биомиметические катализаторы содержат в качестве гетерогенного кислотно-основного носителя оксид алюминия с терминальными и мостиковыми, брэнстедовскими кислотными и основными центрами [6], играющими важную роль в каталитическом превращении этилового спирта. Как уже отмечалось выше, окислительно-восстановительные активные центры (PPFe^3+OH , TPhPF^3+OH и $\text{per-FTPhPF}^3+\text{OH}$) имеют структуру, стабилизированную путем координации основного центра носителя (Al-O:) с

функциональными группами замещенных железопорфириновых катализаторов, в особенности через аксиальный центральный ион железа.

Предлагаемый выше механизм пероксидазного действия биомиметиков можно представить в виде

элементарных реакций, вполне соответствующих современным представлениям о механизме функционирования их биомиметических аналогов в рамках теории цепей перераспределения связей [18], которые приведены на схеме.

каталазная реакция



пероксидазная реакция

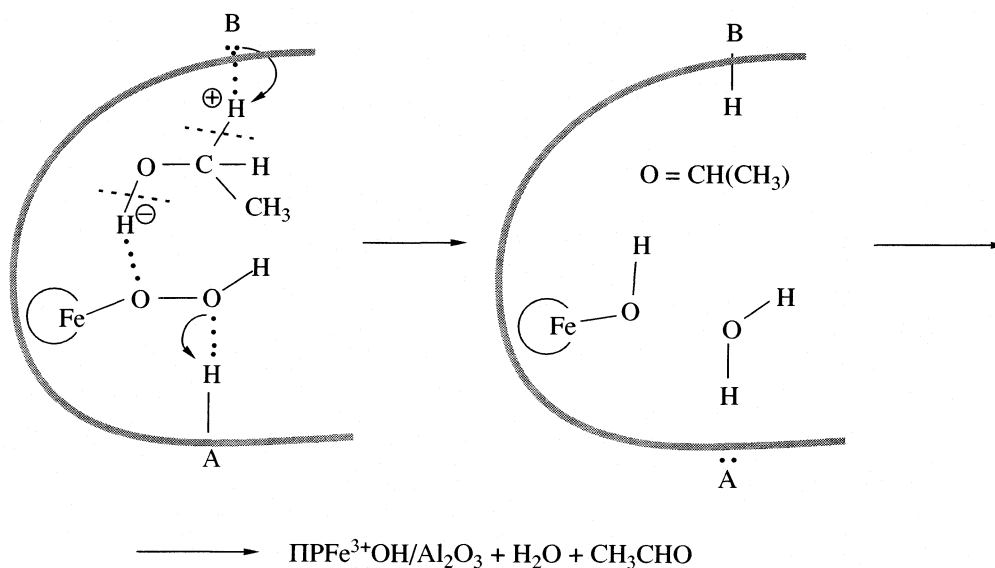


Схема.

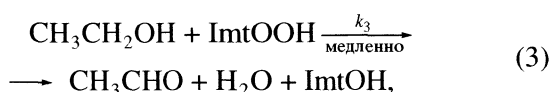
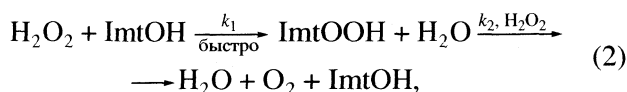
В схеме пероксидазной реакции АН и В – соответственно кислотный и основной центры, а стрелки показывают направление движения электрона.

Согласно представленному многоцентровому механизму каталазной реакции, H_2O_2 на первой стадии гетеролитически реагирует с окислительно-восстановительным центром биомиметиков, при синхронном участии кислотно-основных центров носителя с образованием интермедиата $\text{ImtOOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

В комплексе $[\text{ImtOOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ лиганд OOH является электроноакцепторной частицей, а лиганд $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – электронодонорной; их взаимодействие приводит к регенерации активного центра биомиметика, образованию CH_3CHO и H_2O . Образование неклассических пероксидазных комплексов типа $[\text{ImtOOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]/\text{Al}_2\text{O}_3$ с учетом требований, связанных с формированием продуктов в результате одностадийного переноса двух электронов рассмотрено в [19]. В приведенной нами схеме пероксидазной реакции может показаться странным, что одна из стрелок, показывающих направление движения электронов по цепи перераспределения связей (ЦПС), в одном случае следует от водорода гидроксильной группы, принадлежащей $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, к кислороду, связанному с ионом железа. Объяснение этого, необычного на первый взгляд, отрезка пути движения электрона по ЦПС дано в [19].

С учетом приведенного механизма проследим всю последовательность переноса электрона по ЦПС. Перенос протона с молекулы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на основной центр В носителя сопровождается разрывом связи С–Н и передачей электрона на атом углерода. Далее этот электрон благодаря разрыву следующей связи О–Н молекулы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и образованию связи С=О передается на атом водорода с последующим переносом гидрид-иона. Вся последовательность переноса электрона в ЦПС практически осуществляется без больших энергетических затрат [5]. Согласно этому представлению, от молекулы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ одновременно переносятся два атома водорода в разных формах – в виде протона и гидрид-иона.

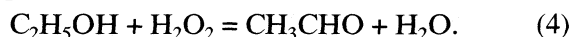
Реакционная система, в которой реализуется предлагаемый выше механизм, является двухсубстратной, и в ней протекают две реакции:



где k_1 , k_2 и k_3 – соответственно константы скорости реакций.

Для составления брутто-уравнения вторичной реакции образования ацетальдегида складываем элементарную стадию образования ImtOOH из (3)

с элементарной реакцией (4), получаем следующее уравнение:



Отметим, что для кинетического моделирования реакции окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в ацетальдегид пероксидом водорода необходимо было сделать следующее обоснованное допущение: стадия образования комплекса ImtOOH является быстрой, а стадия образования CH_3CHO – медленной, т.е. лимитирующей. Тем не менее, наша попытка использовать уравнение Михаэлиса–Ментен в координатах Лайнувера–Берка для адекватного описания реакции селективного окисления этилового спирта в ацетальдегид пероксидом водорода на катализаторе $\text{TPhPFe}^{3+}\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ не имела успеха.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нагиев Т.М.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 6. С. 967.
2. *Нагиев Т.М.* Взаимодействие синхронных реакций в химии и биологии. Баку: Элм, 2001. 404 с.
3. *Нагиев Т.М.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 3. С. 456.
4. *Нагиев Т.М.* // Там же. 2000. Т. 74. № 11. С. 2034.
5. *Нагиев Т.М.* Химическое сопряжение. М.: Наука, 1989. 216 с.
6. *Tsuchida E., Honda K., Sato H.* // Biopolymers. 1974. V. 13. № 10. P. 2147.
7. *Traylor T.G.* // Pure and Appl. Chem. 1991. V. 63. № 2. P. 266.
8. *Веселева М.Н., Чухрай Е.С., Полторак О.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1970. Т. 11. № 1. С. 14.
9. *Чухрай Е.С., Полторак О.М.* // Там же, 1970. Т. 11. № 1. С. 656.
10. *Нагиев Т.М., Гасанова Л.М., Зульфугарова С.З., Мустафаева Ч.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 71. С. 2063.
11. *Spiro T.G.* Iron porphyrin / Ed. by A.B.P. Lever, H.B. Gray. Reading (Mass) Addison-Wesley, 1983. Pt. 2. P. 89–160.
12. *Terner J., Sitter A.J., Reczek C.M.* // Biochim. et Biophys. Acta. 1985. V. 828. P. 73.
13. *Нагиев Т.М., Нагиева З.М., Тагиева Ш.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1995. Т. 36. № 6. С. 564.
14. *Нагиев Т.М., Аббасова М.Т., Зульфугарова С.З.* // Там же. 1995. Т. 36. № 6. С. 53.
15. *Аббасов А.А., Зульфугарова С.З., Гасанова Л.М., Нагиев Т.М.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1758.
16. *Крылов О.В.* // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 1. С. 151.
17. *Полторак О.М., Чухрай Е.С.* Физико-химические основы ферментативного катализа. М.: Высш. школа, 1971. С. 331.
18. *Полторак О.М.* Катализ. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 7–38.
19. *Нагиев Т.М.* // Вестн. МГУ, Сер. 2. Химия, 1990. Т. 31. № 3. С. 237.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ГОМОГЕННОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВАНИЛИНА В ЭТАНОЛЬНО-ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

© 2005 г. К. Г. Боголицын*, Н. Р. Попова*, А. Н. Пряхин**, В. В. Лунин**, А. Е. Кошелева*

*Архангельский государственный технический университет

E-mail: fishim@agtu.ru

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

Поступила в редакцию 16.05.2004 г.

Исследована кинетика каталитического окисления кислородом модельного соединения структурного звена лигнина—ванилина. Изучено влияние различных факторов на кинетику процесса: концентрации окисляемого вещества, окислителя, pH раствора, концентрации катализатора (Mn^{2+}), активатора (ацетилацетона), состава растворителя (концентрации этанола), температуры. Предложена кинетическая схема процесса и найдены значения ряда кинетических параметров.

ОрганосольVENTный способ производства целлюлозы считается перспективным и наиболее эффективным с экологической и экономической точек зрения. Один из его недостатков – использование высокого давления, что ведет к увеличению металлоемкости и усложнению технологии. Интенсифицировать данные процессы, а, следовательно, и улучшить рабочие параметры можно путем использования катализаторов. Анализ литературных данных показал, что в качестве каталитических систем могут быть использованы органические соединения [1], неорганические и органические кислоты [2–4], ферменты [5], побочные продукты химической переработки древесины [6], металлы переменной валентности [7–11], их комплексы [12–15], причем комплексные соединения металлов переменной валентности считаются наиболее перспективными [16].

С позиции статистически независимого поведения функциональных групп в химических реакциях изучение окисления лигнина можно проводить, используя такие органические структуры, которые моделируют фрагменты макромолекулы лигнина (наличие функциональных групп, характерных связей и атомных группировок). Реакционно-активными центрами макромолекулы лигнина являются карбонильные, карбоксильные и фенольные группы, расположенные в *пара*-положении ароматического кольца. В качестве катализаторов окисления кислородом органических веществ достаточно часто используют соединения $Mn(II)$ и его комплексы [8, 9, 13, 17, 18]. В связи с этим при изучении каталитического окисления модельных соединений структурного звена лигнина в качестве объекта исследования выбран ванилин, в качестве катализатора процесса $MnCl_2$ и изучено влияние на каталитическую реакцию активатора—ацетилацетона.

Для установления оптимальных условий проведения процесса и разработки кинетической схемы гомогенного каталитического окисления ванилина была исследована кинетика его окисления растворенным кислородом в водно-щелочной среде. С этой целью были выполнены исследования влияния концентрации окисляемого вещества, окислителя, pH раствора, концентрации катализатора ($MnCl_2$), активатора (ацетилацетона), состава растворителя (концентрации этанола) и температуры на кинетику процесса окисления ванилина в условиях отсутствия и присутствия катализатора и активатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику окисления ванилина растворенным молекулярным кислородом изучали спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ-46. С этой целью измеряли во времени с интервалом 10 мин в течение 2.0–2.5 ч значение оптической плотности (D) характеристической полосы поглощения ионизированной формы ванилина ($\lambda = 347$ нм).

Большинство кинетических измерений проводили в растворах с концентрацией ванилина 5×10^{-5} моль/л, катализатора 5×10^{-6} моль/л при температуре 298.0 ± 0.1 К, постоянном значении pH (8.50 ± 0.02) и ионной силе ($I = 0.010 \pm 0.001$ моль/л), задаваемой NaCl. В качестве окислителя использовали растворенный кислород, концентрация которого при данной температуре равна 2.58×10^{-4} моль/л [19]. В других сериях экспериментов данные параметры варьировали в пределах: pH от 7.0 до 9.5; концентрация окисляемого вещества (ванилина) от 1.5×10^{-5} до 8.0×10^{-5} моль/л; концентрация катализатора от 5.0×10^{-8} до 1.0×10^{-5} моль/л; темпе-

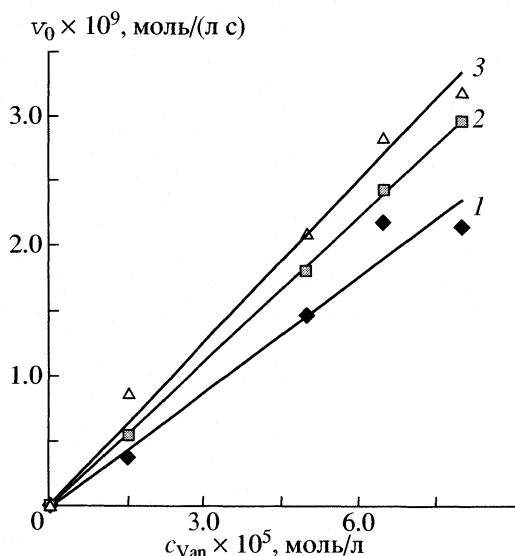


Рис. 1. Зависимости начальной скорости окисления ванилина от концентрации ванилина, при $I = 0.01$ моль/л, 298.0 К и pH 8.5 в отсутствие катализатора (1) и в присутствии: 2 – MnCl_2 , (5×10^{-6} моль/л), 3 – MnCl_2 (5×10^{-6} моль/л) и ацетилацетона (5×10^{-6} моль/л).

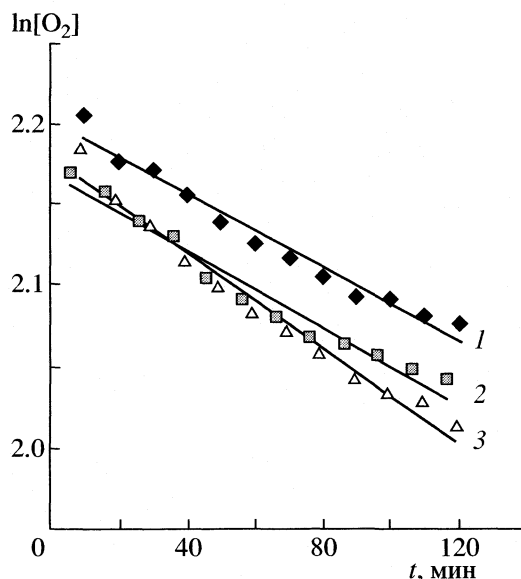


Рис. 2. Зависимости $\ln[\text{O}_2]$ от времени в процессе окисления ванилина растворенным кислородом при $I = 0.01$ моль/л, $c_{\text{van}} = 10^{-3}$ моль/л, 298.0 К и pH 8.5 в отсутствие катализатора (1) и в присутствии: 2 – MnCl_2 (10^{-4} моль/л), 3 – MnCl_2 (10^{-4} моль/л) и ацетилацетона (10^{-4} моль/л).

ратура от 293.0 до 303.0 К. Концентрации выбирали на основе ранее проведенных исследований [20].

Значение pH растворов контролировали с помощью стеклянного (ЭЛС-43-07) и хлорсеребряного (ЭВЛ-1М) электродов на pH-метр-ионмере “Эксперт-001”. Концентрацию кислорода определяли электрохимическим методом на приборе “Эксперт-001-4-0.1” с использованием кислородного датчика ДКТП с термоэлектрическим преобразователем. Термостатирование растворов осуществляли в термостате УТ-3 с точностью ± 0.1 К. Начальную скорость реакции окисления ванилина находили с помощью компьютерной программы Curve Expert 1.3 путем дифференцирования зависимости $c_{\text{van}} = f(\tau)$ и расчета начальной скорости при $\tau = 0$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования влияния концентрации ванилина на процесс его окисления показали, что начальная скорость реакции прямо пропорциональна концентрации ванилина, как в отсутствие катализатора, так и в присутствии катализатора (MnCl_2), а также при совместном присутствии катализатора и активатора (ацетилацетона). Это указывает на первый порядок по окисляемому веществу. Экспериментальные данные представлены на рис. 1.

Влияние кислорода на кинетику процесса окисления ванилина исследовали при условии, что кон-

центрация окисляемого вещества ($c_{\text{van}} = 10^{-3}$ моль/л) превышала концентрацию окислителя ($c_{\text{O}_2} = 2.58 \times 10^{-4}$ моль/л). Анализ полученных зависимостей текущей концентрации кислорода от времени показывает, что реакция имеет первый порядок по кислороду. Об этом свидетельствуют данные рис. 2.

С целью определения оптимальных условий проведения процесса окисления исследовали влияние pH раствора, концентрации катализатора и активатора. Известно [21–23], что pH среды оказывает существенное влияние на механизм, скорость и глубину окислительно-восстановительных превращений фенольных соединений. Так, например, в щелочном растворе происходит интенсивное окисление веществ фенольного ряда растворенным кислородом, причем константа скорости в щелочной среде на несколько порядков выше, чем в нейтральной. В связи с этим исследовали влияние pH раствора на кинетику процесса окисления ванилина. Из полученных данных следует, что ионизированная форма ванилина (A^-) обладает значительно большей реакционной способностью, чем неионизированный ванилин (AH). На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости начальной скорости окисления от pH раствора. Экстремальный характер зависимости $v_0 = f(\text{pH})$ в случае присутствия катализаторов можно объяснить образованием нерастворимых или менее каталитически активных форм катализатора – гидросокомплексов марганца (рис. 3,

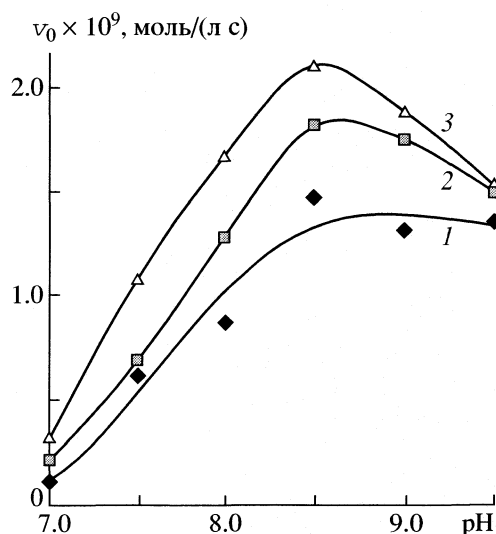


Рис. 3. Зависимости начальной скорости окисления ванилина от pH раствора при $I = 0.01$ моль/л, $c_{\text{Van}} = 5 \times 10^{-5}$ моль/л, 298.0 К; 1–3 – см. рис. 1.

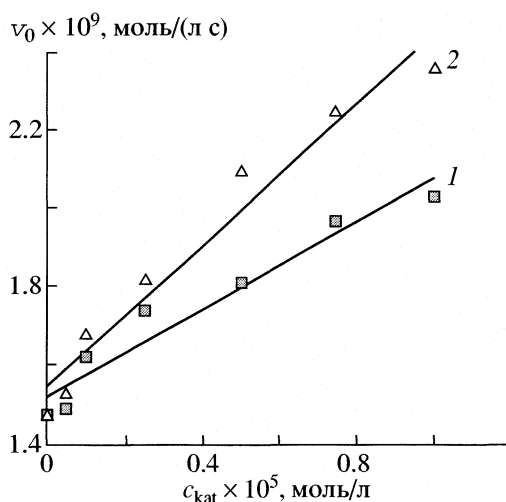


Рис. 4. Зависимости начальной скорости окисления ванилина от концентрации катализатора при $I = 0.01$ моль/л, $c_{\text{Van}} = 5 \times 10^{-5}$ моль/л, 298.0 К, pH 8.5; в присутствии: 1 – MnCl_2 , 2 – MnCl_2 и ацетилацетона в соотношении 1 : 1.

кривые 2, 3), что влечет за собой вывод катализатора из реакционной системы, в результате чего скорость реакции снижается.

Влияние концентрации катализатора MnCl_2 на начальную скорость окисления ванилина изучали в интервале концентраций $0\text{--}10^{-5}$ моль/л в отсутствие и в присутствии активатора ацетилацетона. Как видно из рис. 4, зависимость начальной скорости реакции окисления ванилина от концентрации катализатора в данном диапазоне линейна в обоих случаях, что указывает на первый порядок по катализатору.

Известно [12], что в присутствии некоторых веществ, называемых активаторами, каталитическая активность ионов переходных металлов значительно возрастает. Такие вещества сами каталитической активностью не обладают, а их действие основано, как правило, на способности образовывать каталитически активное комплексное соединение с металлом, выступающим в роли катализатора. Отметим также, что использование комплексных соединений важно вследствие того, что в реакциях, протекающих в нейтральной и водно-щелочной средах в отсутствие лигандов, многие ионы металлов осаждаются в виде гидроксидов. С целью определения наиболее каталитически активной формы комплексного соединения марганца с ацетилацетоном исследовали влияние концентрации данного активатора на процесс окисления ванилина. Концентрацию ацетилацетона варьировали в интервале $0\text{--}10^{-5}$ моль/л.

Анализ полученных экспериментальных данных (рис. 5) показал, что максимум каталитической активности наблюдается при соотношении концентрации катализатора и активатора, близком

к 1 : 1. Наибольшей каталитической активностью обладает координационно-ненасыщенная форма катализатора, т.е. когда в координационной сфере металла имеется место для вхождения окисляемого органического вещества и окислителя. При большой концентрации активатора катализатор связывается с ним в устойчивые координационно-насыщенные комплексы, вследствие чего каталитическая активность катализатора снижается. Подобный эффект наблюдается и для дру-

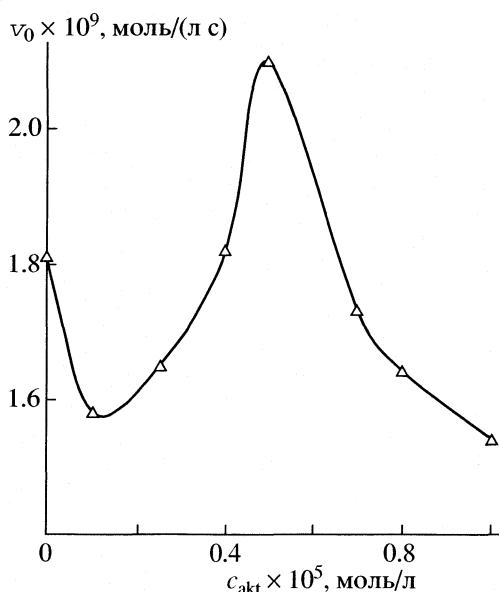


Рис. 5. Зависимость начальной скорости окисления ванилина от концентрации активатора (ацетилацетона) при $I = 0.01$ моль/л, $c_{\text{Van}} = 5 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{kat}} = 5 \times 10^{-6}$ моль/л, 298.0 К, pH 8.5.

Значения $k_{\text{эф}} \times 10^5$ (с⁻¹) и E_a (кДж/моль) для реакции окисления ванилина в водно-щелочной среде

T, K	I	II	III
288	2.53 ± 0.06	3.03 ± 0.09	3.82 ± 0.21
293	3.35 ± 0.11	3.70 ± 0.13	4.35 ± 0.08
298	4.16 ± 0.08	4.85 ± 0.09	5.50 ± 0.16
303	4.35 ± 0.14	4.77 ± 0.12	5.83 ± 0.23
E_a	24.0 ± 1.1	21.01 ± 0.8	19.3 ± 1.3

Примечание. Условия: $c_{\text{ван}} = 5 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{кат}} = 5 \times 10^{-6}$ моль/л, $c_{\text{акт}} = 5 \times 10^{-6}$ моль/л, pH 8.5; I – в отсутствие катализатора, II – в присутствии катализатора (MnCl₂), III – в присутствии MnCl₂ и активатора (ацетилацетона).

гих реакций, катализируемых комплексными соединениями [12].

На основании полученных экспериментальных данных скорость реакции окисления ванилина растворенным кислородом при постоянном pH может быть записана следующим образом:

$$-d[A^-]/dt = k_1[A^-][O_2] + k_2[A^-][O_2][\text{кат}], \quad (1)$$

где $[O_2]$ и $[\text{кат}]$ – концентрации соответственно кислорода и катализатора; k_1 и k_2 – соответствующие кинетические параметры, характеризующие наблюдаемую начальную скорость реакции без катализатора и в его присутствии.

При постоянных значениях pH, концентраций катализатора и кислорода зависимость начальной скорости (v_0) окисления ванилина описывается следующей вытекающей из уравнения (1) формулой:

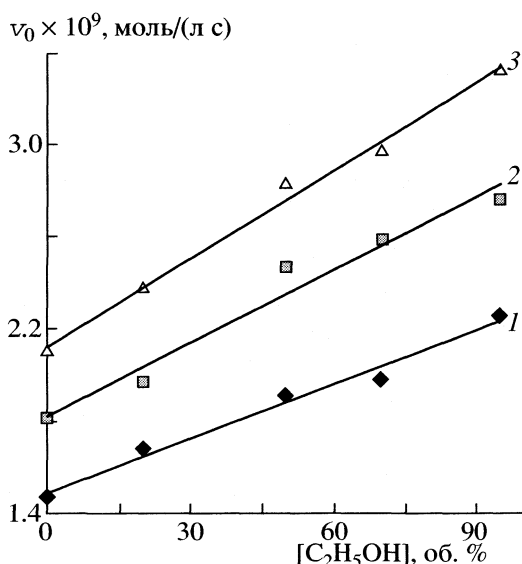


Рис. 6. Зависимости начальной скорости окисления ванилина от состава растворителя при $I = 0.01$ моль/л, $c_{\text{ван}} = 5 \times 10^{-5}$ моль/л, 298.0 K, pH 8.5; 1–3 – см. рис. 1.

$$v_0 = k_{\text{эф}}[AH]_0, \quad (2)$$

где $[AH]_0$ – исходная концентрация ванилина, $k_{\text{эф}}$ – эффективная константа скорости первого порядка, связанная с параметрами уравнения (1) соотношением: $k_{\text{эф}} = k_1[O_2] + k_2[O_2][\text{кат}]$.

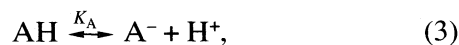
Для определения эффективных энергий активации $E_{\text{акт}}$ процесса окисления исследовали влияние температуры на эффективную константу скорости реакции первого порядка в интервале температур от 288 до 303 K. Из полученных зависимостей $\ln k_{\text{эф}}$ от $1/T$ стандартным образом определяли эффективные энергии активации, значения которых приведены в таблице.

Анализируя приведенные результаты, можно прийти к выводу, что введение в систему катализатора (MnCl₂) и активатора (ацетилацетона) снижает энергию активации процесса, причем при введении катализатора в присутствии активатора этот эффект проявляется в большей степени.

При оценке влияния состава растворителя на кинетику окисления ванилина растворенным кислородом варьировали концентрацию этанола в области 0–95 об. %. Полученные данные показали, что введение органической составляющей в растворитель увеличивает скорость реакции окисления. При малых концентрациях спирта это связано с образованием более активных в каталитическом отношении сольватированных форм катализатора, при концентрации этанола более 50 об. % ускорение процесса в большей степени связано с увеличением растворимости кислорода в растворе (рис. 6).

О кинетической схеме процесса каталитического окисления ванилина

При окислении ванилина (АН) растворенным кислородом в отсутствие катализатора полученные нами экспериментальные данные позволяют представить процесс в виде следующей кинетической схемы:



Применяя к реакции (3) метод квазиравновесных концентраций, можем получить выражение для скорости реакции:

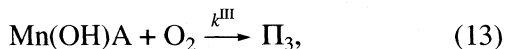
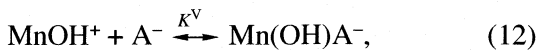
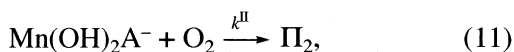
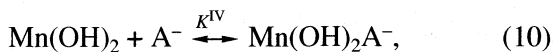
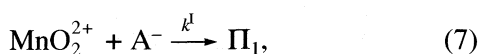
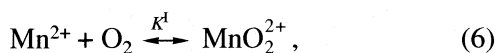
$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{k[AH]_0[O_2]} + \frac{[H^+]}{kK_A[AH]_0[O_2]}, \quad (5)$$

где v_0 – начальная скорость реакции окисления ванилина кислородом без катализатора, K_A – константа равновесия реакции (3), k – константа скорости реакции (4) взаимодействия ионизированной формы ванилина (A^-) с кислородом, $[AH]_0$ –

общая исходная концентрация ванилина, $[O_2]$ – начальная концентрация кислорода в растворе.

Из формулы (5) следует, что зависимость $1/v_0$ от концентрации ионов водорода линейна. Ее анализ позволил определить константу равновесия реакции ионизации ванилина $K_A = 3.00 \times 10^{-8}$ ($pK_A = 7.5$) и значение $k = 0.11 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Найденное из кинетических данных значение K_A в пределах ошибок опыта совпадает с полученным методом потенциометрического титрования ($K_A = 3.98 \times 10^{-8}$, $pK_A = 7.4$ [24]). Это служит дополнительным подтверждением адекватности используемой кинетической модели.

В случае окисления ванилина растворенным кислородом в присутствии катализатора $MnCl_2$ механизм реакции включает (1), (2) и следующие уравнения:



где P_i – продукты. Применяя метод квазиравновесных концентраций и предполагая, что $k^I \gg k^{II}$, k^{III} , с учетом того, что $[Mn^{2+}]_0 \ll [AH]_0$; $K^I[O_2] \ll 1$, можем записать

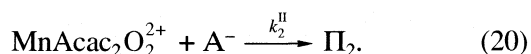
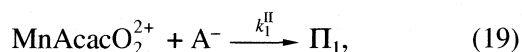
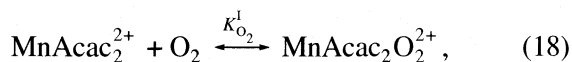
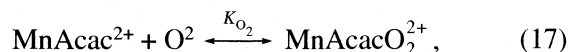
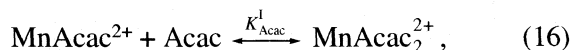
$$v'_0 = v_0 + \frac{k_{\text{kat}}[AH]_0[Mn^{2+}]_0[O_2][OH^-]}{(K_W/K_A + [OH^-])(1 + K^{II}[OH^-] + K^{III}K^{II}[OH^-]^2)}, \quad (14)$$

где v'_0 – начальная скорость реакции в присутствии катализатора; K_W – константа ионизации воды, $K_W = 10^{-14}$; K^{II} – константа устойчивости гидроксокомплекса $[MnOH^+]$, $K^{II} = 2.53 \times 10^3$ [25]; K^{III} – константа равновесия реакции (9); $k_{\text{kat}} = k^I$.

При постоянном значении pH формулу (14) можно представить в виде уравнения (1). Поэтому формула (14) не противоречит экспериментальным зависимостям скорости реакции от концентрации ванилина и катализатора, т.е. им не противоречит и представленная кинетическая схема.

Следует также отметить, что из формулы (14) вытекает максимум зависимости скорости каталитической реакции от pH, который и наблюдается в опыте (рис. 3), т.е. уравнение (14) и соответствующая ему кинетическая схема не противоречат также и экспериментальным зависимостям скорости реакции от pH.

Для описания кинетики каталитического окисления в присутствии катализатора и активатора к представленной выше схеме, состоящей из реакций (3)–(4) и (6)–(13) необходимо добавить следующие реакции:



Применяя метод квазиравновесных концентраций, с учетом того, что $[Mn^{2+}]_0 \ll [AH]_0$, $K^I[O_2] \ll 1$, $K_{O_2}[O_2] \ll 1$, $K_{O_2}^I[O_2] \ll 1$, получим следующее уравнение для скорости реакции:

$$v''_0 = v_0 + \frac{(k_{\text{kat}} + k_{Acac}[Acac] + k'_{Acac}[Acac]^2)[AH]_0[Mn^{2+}][O_2]}{(1 + [H^+]/K_A)(1 + K^{II}[OH^-] + K^{III}K^{II}[OH^-]^2 + K_{Acac}[Acac] + K_{Acac}K_{Acac}^I[Acac]^2)}, \quad (21)$$

где v''_0 – начальная скорость реакции при совместном присутствии катализатора и активатора, $k_{Acac} = k_1^{II}K_{Acac}K_{O_2}$, $k'_{Acac} = k_2^{II}K_{Acac}K_{Acac}^IK_{O_2}$, K_{Acac} – константа устойчивости комплекса $[MnAcac]^{2+}$, $K_{Acac} = 1.74 \times 10^4$ [26]; K_{Acac}^I – констан-

та устойчивости комплекса $[MnAcac_2]^{2+}$ $K_{Acac}^I = 2.25 \times 10^7$ [26].

При постоянных значениях pH и концентраций активатора формулу (21) можно записать в виде (1). Это указывает на то, что она и соответствующая ей кинетическая схема не противоре-

чат опытным зависимостям скорости реакции от концентрации ванилина и концентрации катализатора в присутствии активатора. Из формулы (21) также следует, что зависимость скорости реакции от pH при постоянных концентрациях остальных веществ проходит через максимум. Полученные экспериментальные данные подтверждают адекватность формулы (21) (рис. 3). Кроме того, анализ уравнения (21) показывает, что если наибольшей активностью обладает комплекс $MnAcac^{2+}$, то зависимость скорости реакции от концентрации активатора при постоянных остальных концентрациях также проходит через максимум, т.е. уравнение (21) и отвечающая ему кинетическая схема и в этом случае не противоречат опытным данным (рис. 5).

Таким образом, механизм и кинетика окисления ванилина кислородом предусматривает взаимодействие с окислителем ионизированных форм органического соединения, катализируемое ионами Mn^{2+} . Ацетилацетон является активатором каталитической реакции. Зависимости скорости реакции от pH и от концентрации активатора представляют собой кривые с максимумом, что указывает на существование оптимальных значений pH и концентрации активатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства промышленности и науки РФ, Государственный контракт № 43.044.1 1.2626.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковалевская Р.Н., Бойко Ю.А., Иванов М.А., Крюков В.М. // Химия древесины. 1981. № 2. С. 7.
2. Зильберглейт М.А., Смолова И.В., Симхович Б.С. Патент 2019609 RU. Способ получения целлюлозного полуфабриката из древесины лиственных пород // Б.И. 1994. № 17. С. 97.
3. Суворова С.И., Пен Р.З., Мельникова Е.Б. и др. Патент 2042004 RU. Способ получения волокнистого полуфабриката для изготовления бумаг / Б.И. 1995. № 23. С. 197.
4. Jorta S. // Pap. Ja Puu. 1996. V. 78. № 3. P. 92.
5. Чупка Э.И., Трофимова С.Ж., Соловьева С.Ю. и др. // Химия древесины. 1993. № 1–3. С. 51.
6. Чудаков М.И. // Там же. 1981. № 6. С. 3.
7. Abrahamsson K., Samuelson O. // Svensk papperstidning. 1975. V. A.78. № 4. P. 135.
8. Abrahamsson K., Samuelson O. // Ibid. Oxygen-alkali. 1976. V. A.79. № 9. P. 281.
9. Pal D., Samuelson O. // Ibid. 1976. V. A.79. № 10. P. 311.
10. Dieneko I.P., Koplatchnikov R.L., Dieneko I.V. // Proc. 6th EWLP. France, 2000. P. 288.
11. Dieneko I.P., Koplatchnikov R.L., Dieneko I.V. // Proc. 11th ISWPC. Nice, France, 2001. V. II. P. 309.
12. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. Активирование гомогеннокаталитических реакций в растворах. М.: Мир, 1975. 270 с.
13. Гермер Э.И. // Химия древесины. 1982. № 5. С. 25.
14. Гермер Э.И. // Бумажная пром-сть. 1990. № 11. С. 6.
15. Чупка Э.И., Трофимова С.Ж., Егорова С.В., Лужанская И.М. // Химия древесины. 1991. № 5. С. 19.
16. Боголицын К.Г., Попова Н.Р., Скребец Т.Э., Кошелева А.Е. // Изв. вузов. Лесной журн. 2002. № 6. С. 67.
17. Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов / Под ред. В.И. Спицына. М.: Наука, 1985. 271 с.
18. Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов / Под ред. В.И. Спицына. М.: Наука, 1982. 263 с.
19. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных систем: Т. 2. Трехкомпонентные системы. Л.; М.: Госхимиздат, 1953. 671 с.
20. Popova N.R., Bogolitsyn K.G. // 6th EWLP. France, 2000. P. 535.
21. Gryboś R., Samotus A., Aizenstadt A. et al. // Inorganic Reaction Mechanisms. 2000. V. 2(3). P. 195.
22. Уотерс У. Механизм окисления органические соединений / Пер. с англ. М.: Мир, 1966. 175 с.
23. Чупка Э.И., Селентьев Д.Г., Семенов С.Г., Ходырева Н.В. // Химия древесины. 1993. № 4. С. 6.
24. Ермакова М.И., Кирюшина М.Ф., Зарубин М.Я. // Там же. 1984. № 5. С. 23.
25. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967. 390 с.
26. Справочник химика. Т. III. М.: Химия. 1005 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.1:541.8:541.11

ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
КОМПОНЕНТОВ И ГИДРОФОБНЫЕ ЭФФЕКТЫ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СПИРТОВ

© 2005 г. В. П. Королев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: korolev@isuct.ru

Поступила в редакцию 25.02.2004 г.

Определены параметры взаимодействия растворенных веществ (Хе, *n*-BuOH, *t*-BuOH) с компонентами смесей вода–спирт (метанол, этанол, этиленгликоль, 1-пропанол, пропиленгликоль, глицерин). Обсуждены закономерности их изменения для Хе в водных растворах одноатомных спиртов, спиртов различной атомности, отличающихся гидрофильно-гидрофобными свойствами, а также при переходе от гидрофобного растворенного вещества Хе к соединению двойственной природы – бутиловому спирту. Установлено, что энтальпийный коэффициент h_{23} парного взаимодействия Хе со спиртом в водном растворе увеличивается в ряду спиртов метанол – этиленгликоль, глицерин – этанол, 1-пропанол – пропиленгликоль. Коэффициент h_{23} увеличивается почти вдвое при замене Хе на бутиловый спирт в растворителе вода–этиленгликоль и мало меняется при замене Хе на *трет*-бутиловый спирт в растворителе вода–этанол. Проведено разделение коэффициента h_{23} в системе вода–1-алканол–Хе на гидрофобную и гидрофильную составляющие.

Ранее [1, 2] было показано, что энтальпийная характеристика тройной несимметричной системы вида двухкомпонентный растворитель–растворенное вещество, где растворенное вещество находится в состоянии бесконечно разбавленного раствора, может быть выражена через энтальпийные параметры взаимодействия растворенного вещества с каждым из компонентов бинарной смеси. Еще один (дополнительный) параметр используется для преобразования шкалы составов. В [1] в рамках указанного подхода рассчитаны параметры взаимодействия в тройных электролитных системах, а именно в растворах солей в смесях воды с амидами. Определены также параметры взаимодействия компонентов в “модельных” системах вода – ROH ($R = \text{Me, Et, } i\text{-Pr}$) – Хе, как более “простых” по спектру межмолекулярных взаимодействий [2].

Очевидно, что параметры взаимодействия компонентов в системе вода–спирт–Хе будут зависеть не только от длины углеводородного радикала спирта, но и его атомности. С целью изучения этой зависимости в качестве объектов исследования были выбраны системы, содержащие этанол, этиленгликоль, 1-пропанол, пропиленгликоль и глицерин. Следует при этом отметить, что гликоли и глицерин представляют интерес как стабилизаторы протеинов. Параметры должны измениться при замене типично гидрофобного растворимого вещества, каким является Хе, на вещество, обладающее также и гидрофильными свойствами. Для изучения этого влияния системы вода–спирт–

Хе сопоставлены с двумя тройными системами вида вода–спирт–спирт.

Экспериментальные данные о стандартных теплотах растворения Хе в смесях воды с этиленгликолем, пропиленгликолем или глицерином по данным [3] приведены в табл. 1. Стандартные теплоты растворения Хе в воде при 298.15 К, определенные калориметрическим методом в [4] и [5] с учетом стандартных отклонений соответственно равны -18.87 ± 0.06 и -19.10 ± 0.06 кДж/моль. Рассчитанная с высокой точностью из данных о растворимости теплота растворения Хе в воде при 298.15 К составила -19.06 ± 0.02 кДж/моль [6]. Легко убедиться, что данные [3–6] хорошо согласуются между собой.

Стандартные теплоты переноса *трет*-бутилового спирта из воды в ее смеси с этанолом при 298.15 К были определены ранее [7]. Теплоты растворения бутилового спирта в смесях воды с этиленгликолем при 298.15 К измерены в [8]. Измерения проводились при концентрациях растворенного вещества ~ 0.02 моль/л. При этой концентрации теплота растворения бутилового спирта в воде составила -9.25 кДж/моль [8]. По данным [9] значение стандартной теплоты растворения бутилового спирта в воде при 298.15 К равно -9.27 ± 0.02 кДж/моль.

Энтальпийные параметры H_{23} и H_{13} взаимодействия растворенного вещества с компонента-

Таблица 1. Стандартные теплоты растворения (кДж/моль) ксенона в смесях воды (1) со спиртами (2) при 298.15 К [3] (x_2 , мол. доли)

x_2	$-\Delta H^\circ$	x_2	$-\Delta H^\circ$	x_2	$-\Delta H^\circ$
Вода–этиленгликоль		Вода–пропиленгликоль		Вода–глицерин	
0	19.07	0	19.07	0	19.07
0.035	17.12	0.054	8.05	0.010	17.89
0.082	15.31	0.135	5.15	0.020	17.02
0.120	14.00	0.212	3.85	0.030	16.60
0.164	13.03	0.296	3.81	0.040	15.05
0.223	12.13	0.437	4.25	0.070	12.17
0.291	11.25	0.507	4.39	0.100	10.14
0.355	10.81	0.562	4.43	0.120	8.81
0.440	10.40	0.629	4.72	0.160	7.50
0.545	10.14	0.758	5.55	0.190	6.75
0.687	9.51	0.888	6.23	0.230	6.29
0.862	9.12	1	7.44	1	8.68
1	8.75				

Таблица 2. Параметры взаимодействия компонентов в системах вода (1)–компонент(2)–компонент(3) при 298.15 К (1)

Компонент		k	ΔH_{13}°	H_{23}	H_{13}	h_{23}	h_{13}	r	s_f
2	3		кДж/моль			Дж кг/моль ²			
Метанол	Xe[2]	1.91(0.11)	−19.07(0.25)	20.46(0.49)	10.86(0.59)	705(40)	182(18)	0.9986	0.27
Этанол	Xe[2]	4.57(0.32)	−19.24(0.23)	16.49(0.51)	6.49(0.64)	1357(88)	65(10)	0.9982	0.27
Этанол	<i>t</i> -BuOH	3.08(0.55)	0	28.50(2.30)	13.00(3.12)	1583(192)	194(77)	0.9870	1.24
Этиленгликоль	Xe	4.85(0.93)	−19.12(0.13)	7.19(0.93)	−3.03(1.03)	628(47)	−39(6)	0.9994	0.13
Этиленгликоль	<i>n</i> -BuOH	2.86(0.25)	−9.63(0.33)	19.93(0.77)	7.11(1.00)	1028(78)	154(33)	0.9980	0.37
1-Пропанол	Xe[2]	10.1(1.30)	−18.93(0.40)	15.04(0.72)	6.14(0.77)	2743(296)	36(8)	0.9917	0.40
Пропиленгликоль	Xe	7.23(0.90)	−18.92(0.57)	22.09(1.17)	9.70(1.28)	2877(342)	102(23)	0.9934	0.57
Глицерин	Xe	3.10(0.37)	−19.43(0.28)	22.08(1.09)	11.34(1.30)	1235(109)	337(78)	0.9975	0.39

Обозначения: r – коэффициент корреляции, s_f – стандартное отклонение аппроксимирующего уравнения. В скобках приведены стандартные отклонения коэффициентов. Для *трет*-бутилового спирта в водно–этанольном растворителе использовалось уравнение для энтальпии переноса $\Delta H^\circ(1 \rightarrow 1+2) = (H_{23} - H_{13})y_2 + (H_{23} + H_{13})y_1y_2$.

ми бинарного растворителя рассчитываются из соотношения [1, 2]

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{13}^\circ + (H_{23} - H_{13})y_2 + (H_{23} + H_{13})y_1y_2, \quad (1)$$

где ΔH° и ΔH_{13}° – стандартные теплоты растворения вещества соответственно в смешанном растворителе и компоненте 1,

$$y_1 = x_1/(x_1 + kx_2), \quad (2a)$$

$$y_2 = kx_2/(x_1 + kx_2). \quad (2b)$$

Параметр k , равный отношению мольных свойств компонентов ($k = Y_2/Y_1$), преобразует шкалу мольных долей в новую шкалу составов y_i ($y_1 + y_2 = 1$), где y_i – доля свойства Y_i [1, 2]. Функция $\Delta H^\circ(y)$ опи-

сывается уравнением параболы, функция $y(x)$ – уравнением гиперболы. Такое сочетание делает соотношение (1) очень гибким при небольшом числе параметров. Параметры (1) с учетом (2), найденные как подгоночные, приведены в табл. 2. Можно отметить высокое качество описания экспериментальных данных уравнением (1). Только в одном случае коэффициент корреляции оказался ниже, чем 0.99.

Ранее [2] было установлено, что для систем вода–1-алканол–Xe разность $k - 1$ численно равна квадрату числа атомов углерода (N_C) в молекуле спирта. Если учесть, что мольный объем 1-алканолов линейно зависит от N_C , то это означает, что параметр k изменяется пропорционально квадра-

Таблица 3. Параметры уравнения (5) для систем вода(1)–компонент(2)–компонент(3) при 298.15 К

Компонент		<i>a</i>	<i>b</i>	$(V_2/V_1)^2$	S_2/S_1	k_v	k_s	<i>k</i>	k_v/k_s
2	3								
Этиленгликоль	<i>n</i> -BuOH	0.10	0.90	9.6	2.12	0.96	1.91	2.87	0.50
Этиленгликоль	Xe	0.37	0.63	9.6	2.12	3.55	1.34	4.89	2.65
Этанол	<i>t</i> -BuOH	0.11	0.89	10.6	2.19	1.17	1.95	3.12	0.60
Метанол	Xe	0.05	0.95	5.1	1.72	0.26	1.63	1.89	0.16
Этанол	Xe	0.28	0.72	10.6	2.19	2.97	1.58	4.55	1.88
Глицерин	Xe	0.04	0.96	16.4	2.54	0.66	2.44	3.10	0.27
Пропиленгликоль	Xe	0.33	0.67	16.6	2.55	5.48	1.71	7.19	3.20
1-пропанол	Xe	0.51	0.49	17.3	2.59	8.82	1.27	10.09	6.94

ту мольного объема 1-алканола (фактически объема его гидрофобной части). Иначе обстоит дело при изменении атомности спирта (табл. 2). Для систем вода–спирт–Xe с $N_C = 3$ параметр *k* линейно уменьшается при увеличении атомности спирта (N_{OH})

$$k = (13.8 \pm 0.8) - (3.5 \pm 0.4)N_{OH}, \quad r = 0.995. \quad (3)$$

Здесь и далее для коэффициентов приведены стандартные отклонения. Поскольку мольные объемы спиртов различной атомности различаются очень мало (например, для пропиленгликоля и глицерина менее чем на 1%), то выполнимость соотношения (3) означает, что здесь играют роль другие факторы.

Как уже отмечалось, y_i – это доля некоторого свойства Y_i *i*-го компонента. Например, в случае такого свойства как мольный объем можно записать

$$y_2 = V_2x_2/(V_1x_1 + V_2x_2) = kx_2/(x_1 + kx_2), \quad (4)$$

где $k = V_2/V_1$. Тогда y_2 будет соответствовать объемной доле компонента 2.

Действительно, для системы вода–этиленгликоль–бутиловый спирт $k = 2.86$, а для системы вода–этанол–*трет*-бутиловый спирт $k = 3.08$ (табл. 2). Эти величины, полученные как подгоночные, весьма близки к отношениям $V_2/V_1 = 3.09$ и $V_2/V_1 = 3.25$ соответственно для компонентов этиленгликоль/вода и этанол/вода. Таким образом, величину обсуждаемого параметра можно связать с теми свойствами компонентов бинарного растворителя, которые определяют их (компонентов) состояние в сольватной оболочке растворенного вещества. В примерах, приведенных выше, таким свойством является объем. Есть довольно много систем, допускающих такую “простую” интерпретацию [1].

Однако можно полагать, что в общем случае параметр *k* является комплексным. В качестве первого приближения в [2] предложено использовать линейную комбинацию

$$k = a(V_2/V_1)^2 + b(S_2/S_1) = k_v + k_s, \quad (5)$$

где *a* и *b* – весовые факторы, $S_2/S_1 = (V_2/V_1)^{2/3}$ – отношение мольных площадей поверхности.

Параметры уравнения (5) для восьми систем приведены в табл. 3. Взаимодействия компонентов в сольватной оболочке растворенного вещества можно разделить на гидрофильные и гидрофобные. Примем теперь, что гидрофильные взаимодействия определяются площадью гидрофильной поверхности молекул, так как они требуют контактов. Гидрофобные взаимодействия зависят, вероятно, от $V^2(r^6)$. Тогда коэффициент *a* в уравнении (5) будет являться фактором гидрофобности, k_v – вкладом от гидрофобных взаимодействий (гидрофобным вкладом). Коэффициент *b* будет являться фактором гидрофильности, k_s – вкладом от гидрофильных взаимодействий (гидрофильным вкладом).

При переходе от метанола к более гидрофобной добавке этанолу в системе вода–1-алканол–Xe параметр *k* возрастает в 2.4 раза и увеличивается еще в 2.2 раза при переходе к 1-пропанолу. Из табл. 3 видно, что этот рост обусловлен увеличением гидрофобного вклада k_v , который увеличивается в первом случае в 11 раз, а во втором случае еще в 3 раза. Гидрофильный вклад уменьшается совершенно незначительно от метанола ($k_s = 1.63$) к этанолу ($k_s = 1.58$) и несколько более заметное изменение имеет место при переходе к 1-пропанолу ($k_s = 1.27$). Рост величины k_v происходит за счет двух факторов: увеличивается фактор гидрофобности *a* и увеличивается отношение $(V_2/V_1)^2$. Уменьшение фактора гидрофильности *b* почти компенсируется ростом отношения S_2/S_1 , поэтому гидрофильный вклад k_s изменяется мало.

Данные табл. 3 выглядят закономерными и для триады спиртов различной атомности с $N_C = 3$ в системе вода–спирт–Xe. Действительно, от глицерина к пропиленгликолю параметр *k* возрастает в 2.3 раза и далее увеличивается еще в 1.4 раза при переходе от пропиленгликоля к 1-пропанолу. Этот рост обусловлен увеличением гидрофобного вклада k_v в первом случае в 8 раз, во втором в

Таблица 4. Значения энтальпийного коэффициента h_{23} и его гидрофобной и гидрофильной составляющих (Дж кг/моль²)

Система	h_{230}	h_{23v}	h_{23s}
Вода–метанол–Хе	246	64	395
Вода–этанол–Хе	246	722	389
Вода–1-пропанол–Хе	246	2172	324

1.6 раза. Гидрофильный вклад k_s при этом уменьшается. Следует отметить, что изменения обсуждаемых вкладов практически полностью определяются изменениями фактора гидрофобности a и фактора гидрофильности b , так как отношения $(V_2/V_1)^2$ и S_2/S_1 в данном случае – величины почти постоянные. Система вода–глицерин–Хе выделяется в ряду обсуждаемых систем большим преобладанием гидрофильного вклада ($k_s/k_v = 3.7$).

При переходе от Хе к бутиловому спирту в смешанном растворителе вода–этиленгликоль и от Хе к *трет*-бутиловому спирту в растворителе вода–этанол параметр k уменьшается (табл. 2, 3). При указанном переходе увеличивается гидрофильность растворяемого соединения, и параметры уравнения (5) реагируют на это изменение соответствующим образом: уменьшаются фактор гидрофобности a и доля гидрофобного вклада k_v , увеличиваются фактор гидрофильности b и доля гидрофильного вклада k_s .

Заканчивая обсуждение параметра k , отметим, что для половины обсуждаемых систем $k_v < k_s$, т.е. $k_v/k_s < 1$ (табл. 3).

Рассмотрим энтальпийные параметры H_{23} и H_{13} (табл. 2). Параметр H_{23} относится к взаимодействию растворенного вещества с компонентом 2 в среде растворителя – компонента 1. Взаимодействие растворенного вещества с компонентом 1 в среде растворителя – компонента 2 отражает параметр H_{13} . Обсуждаемые характеристики связаны с предельными значениями соответствующих функций:

$$H_{23} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} (\Delta_t H^\circ (1 \rightarrow 1 + 2)/x_2)/2,$$

$$H_{13} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} (\Delta_t H^\circ (2 \rightarrow 2 + 1)/x_1)/2,$$

где $\Delta_t H^\circ$ – энтальпия переноса. С ростом атомности спирта от этанольных к этиленгликолевым системам оба параметра заметно уменьшаются, а H_{13} в случае растворенного вещества Хе даже меняет знак. Однако при увеличении атомности спирта от пропанольной к пропиленгликолевой системе оба параметра примерно в 1.5 раза увеличиваются. Далее при переходе к глицериновой системе H_{23} не изменяется, а H_{13} лишь несколько возрастает. Замена Хе на спирт приводит к увели-

чению обоих энтальпийных параметров как в этанольной, так и в этиленгликолевой системе. Интересным представляется факт взаимной корреляции параметров H_{23} и H_{13} , включающей все восемь систем из табл. 2

$$H_{23} = (9.8 \pm 1.4) + (1.19 \pm 0.16)H_{13}, \quad r = 0.95. \quad (6)$$

Корреляция значительно улучшается, если включить точки для систем вода–этиленгликоль–бутиловый спирт, вода–пропиленгликоль–Хе и вода–этанол–*трет*-бутиловый спирт

$$H_{23} = (9.9 \pm 0.6) + (1.00 \pm 0.07)H_{13}, \quad r = 0.993. \quad (7)$$

Обратим внимание на то, что угловой коэффициент в корреляции (7) равен единице. Это означает, что $H_{23} - H_{13} = \text{const}$.

В табл. 2 также приведены энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий h_{23} и h_{13} . В рамках формализма МакМиллана и Майера [10] эти величины обычно рассчитывают [11–14] в шкале Льюиса и Рендалла, т.е. моляльности. Коэффициенты h_{23} и h_{13} связаны с параметрами H_{23} и H_{13} соотношениями [1, 2]

$$h_{23} = H_{23}M_1k, \quad (8)$$

$$h_{13} = H_{13}M_2/k, \quad (9)$$

где M – молярная масса.

Из данных табл. 2 следует, что энтальпийные коэффициенты h_{23} парного взаимодействия в водных растворах спиртов имеют положительные значения, что указывает, как это принято считать в литературе, на отталкивательный (энтальпийно неблагоприятный) характер взаимодействия компонентов.

Величина h_{23} в системе вода–1-алканол–Хе увеличивается с ростом гидрофобности спирта, причем выполняется однопараметровое соотношение¹

$$h_{23} = (246.2 \pm 1.2)(k + 1), \quad r = 0.9998, \quad (10)$$

где $k + 1 = Y_2/Y_1 + 1 = (Y_2 + Y_1)/Y_1$.

Коэффициент h_{23} содержит как гидрофобную (обозначим ее h_{23v}), так и гидрофильную (обозначим ее h_{23s}) составляющие. Гидрофильная составляющая отражает гидрофильное взаимодействие компонентов смешанного растворителя в сольватной оболочке растворенного вещества. Соотношение (10) после вычитания из h_{23} константы ($h_{230} = 246$ Дж кг/моль²) позволяет найти указанные составляющие. Для этого примем, что энтальпийные вклады пропорциональны вкладам k_v и k_s в параметр k (табл. 3): $h_{23v}/h_{23s} = k_v/k_s$. Рас-

¹ С учетом (8), (10), а также соотношения $k - 1 = N_C^2$ [2] несложно получить уравнение зависимости H_{23} от N_C в ряду 1-алканолов: $H_{23} = 13.67(N_C^2 + 2)/(N_C^2 + 1)$.

считанные таким образом значения приведены в табл. 4.

Из этих данных видно, что, как и следовало ожидать, гидрофильная составляющая h_{23} в ряду 1-алканолов изменяется мало, а вот гидрофобный вклад h_{23v} увеличивается многократно в ряду метанол, этанол, 1-пропанол.

Величины h_{23} для остальных пяти систем в табл. 2 обсуждать значительно труднее. Рассмотрим в качестве примера одну из “классических” систем для иллюстрации тех трудностей, с которыми приходится сталкиваться в общем случае при попытках найти закономерности изменения обсуждаемых характеристик. В [13] приведены энтальпийные коэффициенты (Дж кг/моль²) парных взаимодействий в бинарных системах: вода(1)–*трет*-бутиловый спирт(2) ($h_{22} = 680$) и вода(1)–мочевина(2) ($h_{22} = -359$). Знаки этих коэффициентов ясно указывают на гидрофобный (спирт) и гидрофильный (мочевина) характер гомокомпонентных взаимодействий. Был также определен перекрестный энтальпийный коэффициент парного взаимодействия мочевины с *трет*-бутиловым спиртом в водном растворе. Его величина ($h_{23} = 715$ Дж кг/моль²)² оказалась неожиданно высокой. Взаимодействие мочевины со спиртом вряд ли является гидрофобным. Одно из возможных объяснений большого значения h_{23} может быть таким: поскольку компоненты взаимодействуют в водном растворе, то сильная гидратация обоих компонентов или одного из них препятствует процессу парного взаимодействия.

Сильная гидратация этиленгликоля и глицерина, вероятно, является причиной того, что h_{23} (этиленгликоль–Хе) $\sim h_{23}$ (метанол–Хе) и h_{23} (глицерин–Хе) $\sim h_{23}$ (этанол–Хе) (табл. 2). Имеет место пропорциональность отношений: h_{23} (этанол–Хе)/ h_{23} (метанол–Хе) = h_{23} (глицерин–Хе)/ h_{23} (этиленгликоль–Хе). Увеличение коэффициента h_{23} в 4.6 раза при переходе от этиленгликолевой к пропиленгликолевой системе трудно объяснить с указанных позиций. А вот его увеличение почти в 2 раза при переходе от растворенного вещества Хе к растворенному веществу бутиловому спирту как раз объяснимо, так как бутиловый спирт гидратирован значительно сильнее, чем Хе (энтальпия его гидратации в 3 раза больше по абсолютной величине).

В отличие от h_{23} коэффициенты h_{13} в литературе встречаются значительно реже. Формализм МакМиллана и Майера обычно применяют для

водно-органических растворителей. Значит первый компонент зафиксирован (это вода) и в уравнении (8) M_1 – величина постоянная. Второй компонент от системы к системе меняется; тогда в уравнении (9) M_2 – величина переменная, и использование в этом случае шкалы моляльности представляется проблематичным. Тем не менее в монографии [14] энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий в неводных растворах приведены именно в этой шкале. Так же поступим и мы, но не будем обсуждать величины h_{13} (табл. 2). Отметим лишь, что в отличие от H_{23} и H_{13} (уравнения (6), (7)) между h_{23} и h_{13} корреляция отсутствует.³

В соответствии с (1) энтальпия переноса вещества из компонента 1 в смесь 1 + 2 состоит из двух вкладов, каждый из которых зависит от параметров взаимодействия и состава смеси

$$\Delta_t H^\circ = \Delta_t H_{23}^\circ + \Delta_t H_{13}^\circ, \quad (11)$$

где с учетом (1), (2)

$$\Delta_t H_{23}^\circ = H_{23}[1 - x_1^2/(x_1 + kx_2)^2], \quad (12)$$

$$\Delta_t H_{13}^\circ = -H_{13}[kx_2/(x_1 + kx_2)]^2. \quad (13)$$

Энтальпийные составляющие $\Delta_t H_{23}^\circ$ и $\Delta_t H_{13}^\circ$, а значит и их сумма $\Delta_t H^\circ$ связаны с энтальпийными коэффициентами парных взаимодействий h_{23} и h_{13} через соотношения (8) и (9). В этом плане представляет интерес работа [15], в которой зависимость $\Delta_t H^\circ$ от h_{23} и h_{13} получена на основе иных предположений и, соответственно, имеет другой вид.

Зависимости (12), (13) для спиртовых систем с $N_C = 3$ показаны на рис. 1. Характерной особенностью водно-органических растворителей является резкое уменьшение экзотермичности растворения вещества при первых добавках к воде органического компонента (см., например, табл. 1). Очень часто функция $\Delta_t H^\circ(x)$ имеет максимум. Так для Хе в смешанном растворителе вода – пропиленгликоль положение максимума соответствует составу $x_2 = 0.3$ (табл. 1). Однако зависимости $\Delta_t H_{23}^\circ = f(x)$ и $\Delta_t H_{13}^\circ = f(x)$ монотонны, как это и должно быть в соответствии с (12), (13), причем $\Delta_t H_{23}^\circ > 0$, а $\Delta_t H_{13}^\circ < 0$. Таким образом энтальпийная составляющая $\Delta_t H_{23}^\circ$ противодействует, а $\Delta_t H_{13}^\circ$ способствует процессу переноса. Из рис. 1 видно, что знак $\Delta_t H^\circ$ определяется знаком $\Delta_t H_{23}^\circ$. Понятно, в каких случаях появляется максимум

² Ни о каком выполнении комбинационного правила геометрического среднего (правила Бергто) в данном случае не может быть и речи. Между тем при компьютерном моделировании растворов указанное правило используется практически без ограничений, очевидно, на том основании, что так поступают все.

³ Уместно процитировать мнение авторов [14, с. 68]: “...не только понимание, но и простая систематизация имеющихся сведений о коэффициентах кратных взаимодействий затруднительна без привлечения каких-то дополнительных данных и соображений.”

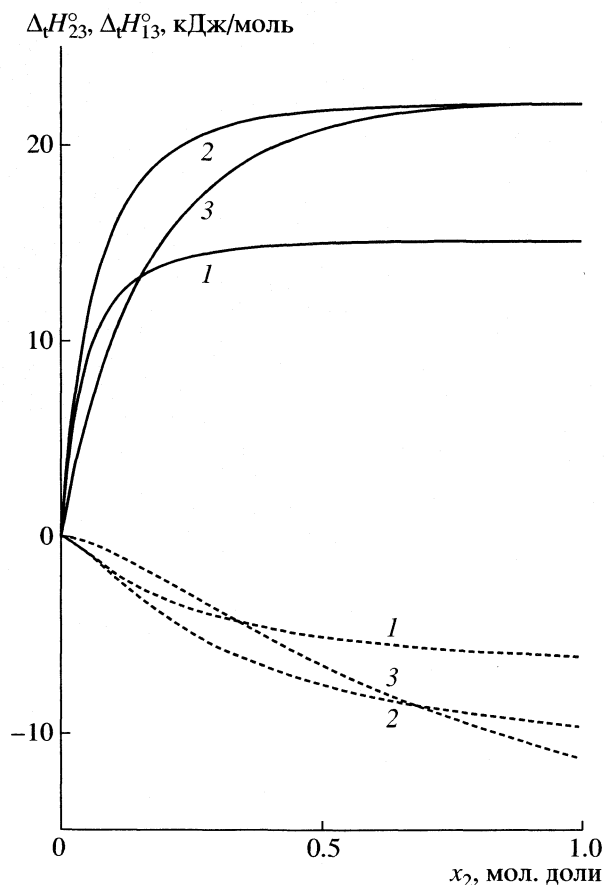


Рис. 1. Рассчитанные по уравнениям (12), (13) вклады $\Delta_t H_{23}^\circ$ (сплошные линии) и $\Delta_t H_{13}^\circ$ (прерывистые линии) в энтальпии переноса ксенона из воды в ее смеси с пропиловым спиртом (1), пропиленгликолем (2) или глицерином (3).

на зависимости энтальпии переноса от состава. Например, для водно-пропанольного растворителя (рис. 1, 1) составляющая $\Delta_t H_{23}^\circ$ при $x_2 > 0.3$ практически не зависит от состава, тогда как $\Delta_t H_{13}^\circ$ продолжает становиться все более отрицательной вплоть до $x_2 = 1$.

Отметим некоторые особенности кривых на рис. 1. Почти во всем интервале составов сплошная линия 2 для системы, содержащей пропиленгликоль, лежит выше двух других. Однако в области малого содержания спирта она сливается с линией для системы, содержащей пропиловый спирт, а в области малого содержания воды – с линией для системы, содержащей глицерин. Эндотермичность переноса $\Delta_t H_{23}^\circ$ растет в рядах добавок: глицерин, пропиловый спирт, пропиленгликоль при $x_2 < 0.15$ и пропиловый спирт, глицерин, пропиленгликоль при $x_2 > 0.15$.

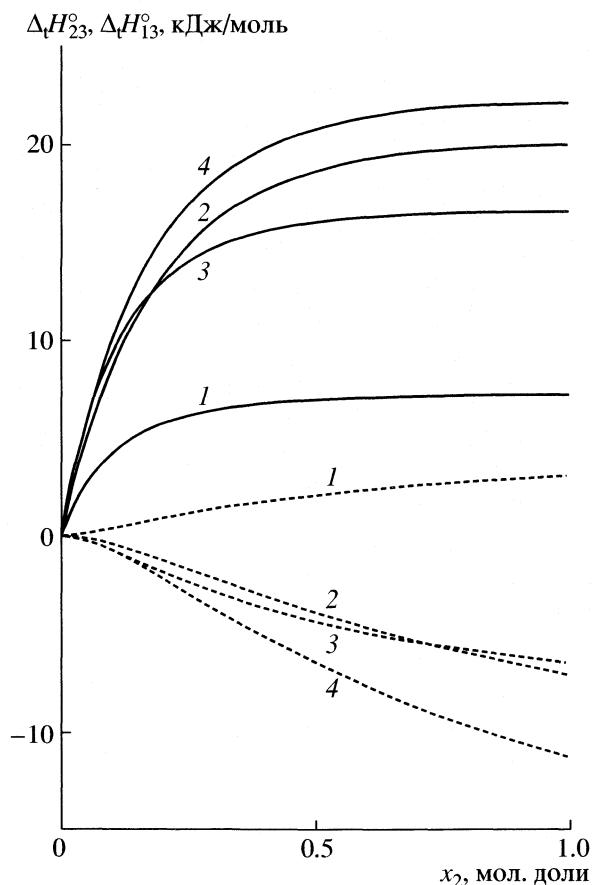


Рис. 2. Рассчитанные по уравнениям (12), (13) вклады $\Delta_t H_{23}^\circ$ (сплошные линии) и $\Delta_t H_{13}^\circ$ (прерывистые линии) в энтальпии переноса ксенона (1, 3), бутилового (2) и *трет*-бутилового (4) спирта из воды в ее смеси с этиленгликолем (1, 2) или этанолом (3, 4).

Для зависимости $\Delta_t H_{13}^\circ = f(x)$ можно выделить уже четыре интервала составов. Экзотермичность переноса растет в ряду добавок: глицерин, пропиловый спирт–пропиленгликоль ($x_2 < 0.1$); глицерин, пропиловый спирт, пропиленгликоль ($0.1 < x_2 < 0.35$); пропиловый спирт, глицерин, пропиленгликоль ($0.35 < x_2 < 0.7$); пропиловый спирт, пропиленгликоль, глицерин ($x_2 > 0.7$). Только в последнем случае наблюдается “нормальный” ряд, соответствующий росту атомности спирта.

На рис. 2 показано, как влияет на обсуждаемые характеристики замена гидрофобного вещества ксенона на соединение двойственной природы – спирт. Отметим, что *обе* энтальпийные составляющие противодействуют процессу переноса Хе из воды в ее смеси с этиленгликолем. Функция $\Delta_t H^\circ(x_2)$ в этом случае монотонно возрастает (табл. 1). Из рис. 2 также видно, что обе составляющие $\Delta_t H_{23}^\circ$ и $\Delta_t H_{13}^\circ$ более “чувствительны” к увеличению гидрофильности растворяемого соеди-

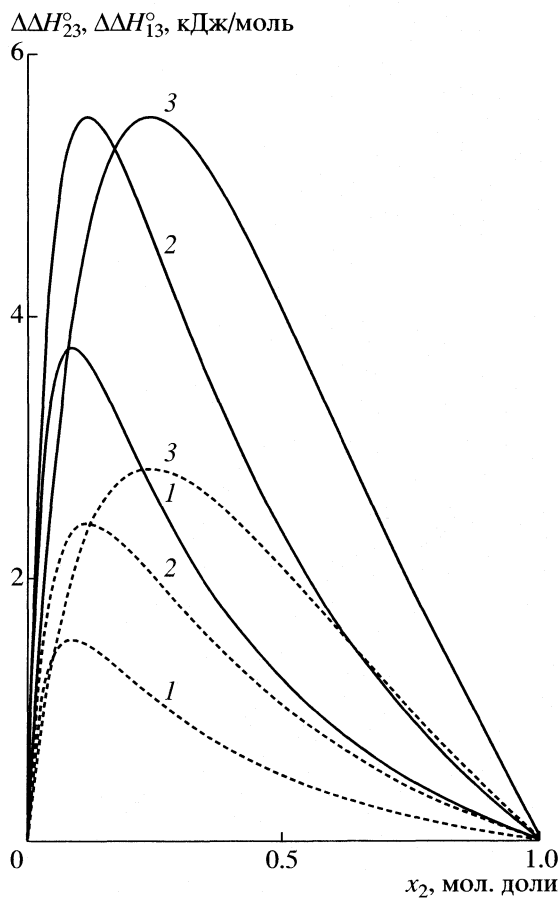


Рис. 3. Рассчитанные по уравнениям (15), (16) вклады $\Delta\Delta H_{23}^\circ$ (сплошные линии) и $\Delta\Delta H_{13}^\circ$ (прерывистые линии) в энтальпии переноса ксенона в смесях воды с пропиловым спиртом (1, 0.09), пропиленгликолем (2, 0.12) или глицерином (3, 0.24). В скобках указано положение максимума.

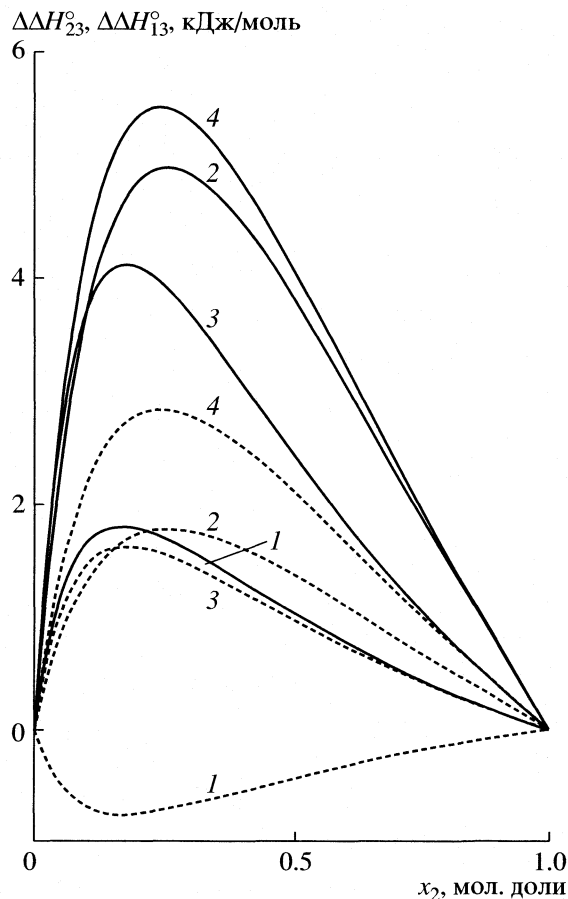


Рис. 4. Рассчитанные по уравнениям (15), (16) вклады $\Delta\Delta H_{23}^\circ$ (сплошные линии) и $\Delta\Delta H_{13}^\circ$ (прерывистые линии) в энтальпии переноса ксенона (1, 3), бутилового (2) и *трет*-бутилового (4) спирта в смесях воды с этиленгликолем (1, 0.17; 2, 0.26) или этанолом (3, 0.18; 4, 0.25). В скобках указано положение максимума.

нения ($\text{Xe} \rightarrow \text{спирт}$) в случае более гидрофильной системы вода – этиленгликоль, чем в случае более гидрофобной вода–этанол.

В соответствии с уравнением (1) энтальпия переноса состоит из аддитивной и избыточной составляющих. Избыточная энтальпия (третье слагаемое в (1)) равна сумме вкладов

$$\Delta\Delta H^\circ = \Delta\Delta H_{23}^\circ + \Delta\Delta H_{13}^\circ, \quad (14)$$

определяемых параметрами взаимодействия и составом смеси

$$\Delta\Delta H_{23}^\circ = H_{23}kx_1x_2/(x_1 + kx_2)^2, \quad (15)$$

$$\Delta\Delta H_{13}^\circ = H_{13}kx_1x_2/(x_1 + kx_2)^2. \quad (16)$$

Зависимости (15), (16) приведены на рис. 3, 4. Отметим, что в соответствии с (15), (16) функции $\Delta\Delta H_{23}^\circ = f(x_2)$ и $\Delta\Delta H_{13}^\circ = f(x_2)$ для данной системы имеют экстремум при одном и том же составе

смеси, так как его положение рассчитывается из соотношения

$$x_{2(\text{ext})} = 1/(k + 1), \quad (17)$$

которое можно получить из (2). Положения экстремумов приведены в подписях к рис. 3, 4. Из рисунков видно, как изменяется высота и положение экстремумов в ряду систем, содержащих спирты различной атомности (рис. 3) или при переходе от одного растворенного вещества к другому (рис. 4).

Ранее [1, 2] величину $\Delta\Delta H^\circ$ было предложено рассматривать как энтальпию смешения компонентов в сольватной оболочке растворенного вещества. В процессе смешения происходит переход от однокомпонентных сольватных оболочек к смешанным (двухкомпонентным). Вклады $\Delta\Delta H_{23}^\circ$ и $\Delta\Delta H_{13}^\circ$ могут как способствовать, так и противодействовать процессу смешения. Как видно из

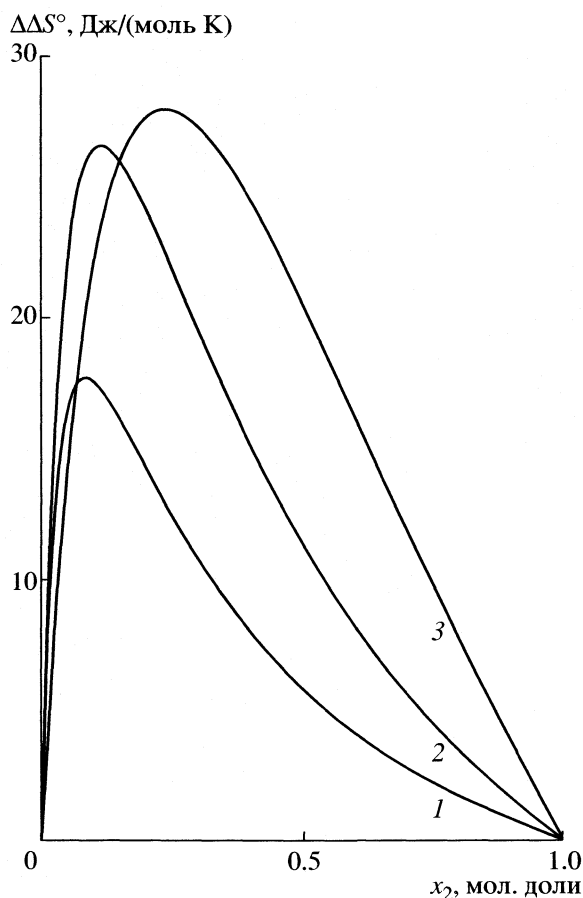


Рис. 5. Избыточные энтропии ксенона в смесях воды с пропиловым спиртом (1), пропиленгликолем (2) или глицерином (3).

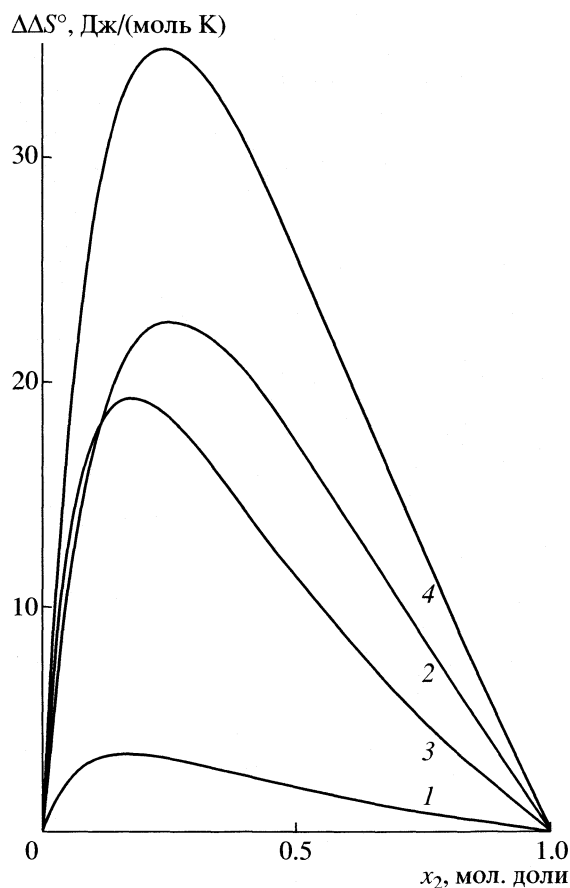


Рис. 6. Избыточные энтропии ксенона (1, 3), бутилового спирта (2) и *трет*-бутилового спирта (4) в смесях воды с этиленгликолем (1, 2) или этанолом (3, 4).

рис. 3, 4 для всех обсуждаемых систем $\Delta\Delta H_{23}^{\circ} > 0$. Значит взаимодействие растворенного вещества со спиртом ослабляет межкомпонентные взаимодействия в сольватной оболочке и противодействует процессу смешения. Для шести из семи обсуждаемых систем то же самое можно сказать и относительно $\Delta\Delta H_{13}^{\circ}$. Однако взаимодействие Хе с водой в водно-этиленгликолевом растворителе способствует процессу смешения $\Delta\Delta H_{13}^{\circ} < 0$. Но так как $\Delta\Delta H_{23}^{\circ} > 0$ и этот вклад преобладает, то в целом смешение и в этом случае эндотермично.

Картина смешения компонентов в сольватной оболочке отличается от той, которая имеет место в двухкомпонентной системе. Известно, что смешение воды с этиленгликолем, пропиленгликолем и глицерином экзотермично во всем интервале составов [16–18]. Смешение воды с пропиловым спиртом экзотермично в водной области и эндотермично в неводной [16]. Таким образом, в бинарной системе в отличие от тройной энтальпийная составляющая за указанным исключением способствует смешению компонентов.

Отметим интересный факт, касающийся систем, показанных на рис. 3. В области очень малых добавок спирта линия 1 сливается с линией 2. Значит при малых x_2 энтальпии смешения компонентов в сольватной оболочке Хе для этих систем равны между собой. Но при $x_2 < 0.02$ энтальпии смешения H^E компонентов двойных смесей вода–пропиловый спирт и вода–пропиленгликоль также равны между собой [16]. Определенная аналогия просматривается и для более концентрированных растворов. Так, имеет место одинаковая последовательность изменений $\Delta\Delta H^{\circ}$ и H^E в интервале $0.02 < x_2 < 0.04$. В ряду добавок глицерин, пропиловый спирт, пропиленгликоль растут как эндотермичность смешения $\Delta\Delta H^{\circ}$, так и экзотермичность смешения H^E .

Избыточную энтальпию $\Delta\Delta H^{\circ}$, определяемую соотношением (14), можно рассматривать как энтальпию “реорганизации” растворителя в сольватной оболочке растворенного вещества. Если, согласно [19, 20], учесть, что процесс реорганизации растворителя характеризуется полной энтальпийно–энтропийной компенсацией, то можно записать

$$\Delta\Delta S^\circ = \Delta\Delta H^\circ/T,$$

где $\Delta\Delta S^\circ$ – избыточная энтропия компонентов в сольватной оболочке растворенного вещества, T – абсолютная температура. Зависимости $\Delta\Delta S^\circ(x)$ для обсуждаемых систем показаны на рис. 5, 6. При $x_2 < 0.075$ избыточная энтропия компонентов в сольватной оболочке Хе для систем, содержащих спирты с $N_C = 3$, увеличивается в ряду глицерин, пропиловый спирт, пропиленгликоль (рис. 5). В интервале $0.075 < x_2 < 0.15$ последовательность становится следующей: пропиловый спирт, глицерин, пропиленгликоль. И только при $x_2 > 0.15$ увеличение избыточной энтропии соответствует росту атомности спирта. Замена растворенного вещества Хе на спирт приводит к значительному росту избыточной энтропии (рис. 6). При переходе от Хе к бутиловому или *трет*-бутиловому спирту не только появляется “гидрофильная” составляющая взаимодействий, но и увеличивается размер частицы. Можно полагать, что значительное увеличение $\Delta\Delta S^\circ$ в какой-то степени связано и с этим фактором.

Настоящее исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02–03–32520).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев В.П. // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48. № 11. С. 1925.
2. Королев В.П. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1359.
3. Эбонаидзе М.Е. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1986. 128 с.
4. Olofsson G., Oshodj A.A., Qvarnström E., Wadsö I. // J. Chem. Thermodyn. 1984. V. 16. № 11. P. 1041.
5. Dec S.F., Gill S.J. // J. Solut. Chem. 1985. V. 14. № 6. P. 417.
6. Krause D., Jr., Benson B.B. // Ibid. 1989. V. 18. № 9. P. 823.
7. Feakins D., Mullally J., Waghorne W.E. // Ibid. 1990. V. 19. P. 401.
8. Nwankwo S., Wadsö I. // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. № 12. P. 1167.
9. Hallen K., Nilsson S.-O., Rothschild D.R., Wadsö I. // Ibid. 1986. V. 18. № 5. P. 429.
10. McMillan W.G., Mayer J.E. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. № 7. P. 276.
11. Friedman H.L., Krishnan C.V. // J. Solut. Chem. 1973. V. 2. № 2 / 3. P. 119.
12. Franks F., Pedley M., Reid D.S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1976. V. 72. P. 359.
13. Desnoyers J.E., Perron G., Avedikian L., Morel J.-P. // J. Solut. Chem. 1976. V. 5. № 9. P. 631.
14. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты: теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1989. 312 с.
15. Кустов А.В., Королев В.П. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 682.
16. Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Справочник. Л.: Химия, 1984. 264 с.
17. To E.C.H., Davies J.V., Tucker M. et al. // J. Solut. Chem. 1999. V. 28. № 10. P. 1137.
18. Батов Д.В., Зайчиков А.М., Слюсар В.П., Королев В.П. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 8. С. 1282.
19. Lee B. // Biopolymers. 1991. V. 31. P. 993.
20. Grunwald E., Steel C. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 21. P. 5687.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.363.081.7

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ КОМОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОЛЕВЫЕ ЭФФЕКТЫ И МОДЕЛИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

© 2005 г. А. В. Агафонов, А. М. Удалова, Е. П. Гришина

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново,

E-mail: ava@isc-ras.ru

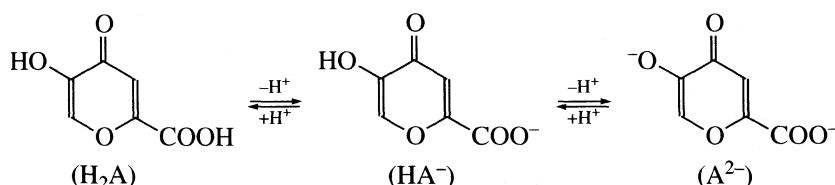
Поступила в редакцию 09.03.2004 г.

Потенциометрическим методом определены константы кислотной диссоциации коменовой кислоты в водных растворах LiCl, NaCl, KCl и LiNO₃. Для растворов, содержащих катионы Li⁺ и Na⁺, обнаружен значительный специфический солевой эффект, связанный с последовательным присоединением катионов щелочных металлов к аниону коменовой кислоты. Проведено моделирование специфических солевых эффектов и рассчитаны константы устойчивости соответствующих комплексов при различных составах солевых растворов.

Коменовая кислота, получаемая ферментацией определенных штаммов микроорганизмов (сахаромицетов), входит в состав антибактериального лекарственного препарата Бализ, который пока-

зал высокую эффективность и нашел применение в медицинской практике [1].

В водном растворе диссоциация коменовой кислоты протекает по двум ступеням:



В литературе отсутствуют надежные данные, характеризующие кислотно-основные свойства коменовой кислоты и ее комплексообразующую способность по отношению к ионам щелочных металлов. Имеющиеся данные [2] получены с точностью ± 0.3 pK и относятся к одному значению ионной силы раствора. Вместе с тем, ранее было установлено [3, 4], что катион лития образует устойчивые комплексы с карбонильными соединениями в газовой фазе, при этом выигрыш энергии составляет $\sim 170\text{--}190$ кДж/моль. Комплексообразование обусловлено совместным взаимодействием π - и n -орбиталей карбонила с p -орбиталями Li⁺ и кулоновскими взаимодействиями отрицательного заряда кислорода с положительным зарядом катиона, вносящими основной вклад в энергию взаимодействия.

В работах [5–7] показано, что в растворах устойчивость образующихся комплексов увеличивается с ростом плотности заряда катиона ($\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$) и уменьшением способности растворителя сольватировать катионы. Эти факты, а также “хелатная” структура коменовой кислоты, позволяют предполагать возможность образова-

ния ее устойчивых комплексов с ионами щелочных металлов. Ионы щелочных металлов являются основными компонентами биологических жидкостей, и выяснение возможности образования их комплексов с лекарственными препаратами представляет важную задачу.

Цель настоящей работы – исследование природы солевого эффекта при диссоциации коменовой кислоты в водных растворах хлоридов и нитратов щелочных металлов и разработка модели эффектов среды с учетом комплексообразования реагентов с ионами фоновых электролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали коменовую кислоту (5-гидрокси-4-пирон-2-карбоновая кислота), любезно предоставленную нам проф. А.Я. Шурыгиным (Кубанский ГУ, г. Краснодар), полученную выделением из препарата Бализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Выделение проводили на жидкостном хроматографе Altex 112 с колонкой Ultrasphere ODS и дифференциальным де-

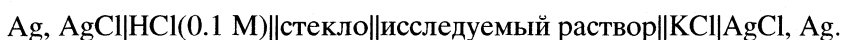
Таблица 1. Экспериментальные значения констант диссоциации коменовой кислоты ($pK_{a,2}(HA^-)$) в водных растворах электролитов при 298 К

<i>I</i>	LiCl	NaCl	KCl	LiNO ₃
0.10	7.33 ± 0.02	7.43 ± 0.02	7.31 ± 0.02	6.81 ± 0.02
0.30	7.03 ± 0.03	7.29 ± 0.02		
0.50	6.82 ± 0.02	7.19 ± 0.03		
0.75	6.65 ± 0.02	6.98 ± 0.03	7.23 ± 0.02	6.57 ± 0.03
1.00	6.42 ± 0.02	6.85 ± 0.03	7.24 ± 0.02	6.32 ± 0.03
1.50	6.12 ± 0.02	6.69 ± 0.02	7.28 ± 0.02	

тектором Optilab Multiref 902 В. Методика выделения и анализа кислоты приведена в [1].

Для приготовления растворов электролитов использовали хлориды лития, натрия, калия и нитрат лития квалификации “ос.ч.”, соляную кислоту из

фиксанала, азотную кислоту “х.ч.”, гидроксиды щелочных металлов, очищенные от карбонат-ионов, свежеприготовленную дистиллированную воду. Определение константы кислотной диссоциации коменовой кислоты проводили методом потенциометрического титрования в цепи с переносом:



Перемешивание реагентов в растворе осуществляли током азота. Электродную систему калибровали по методу [8]. Константу диссоциации коменовой кислоты определяли по результатам титрования 25 мл 0.0013 М раствора коменовой кислоты 0.01 М растворами оснований на фоне соответствующих электролитов при 298 К. Математической обработке подвергали участок на кривой титрования, соответствующий второму перегибу и включающий не менее 20 точек. Расчеты проводили с использованием программы РНМЕТР [9]. Воспроизводимое значение константы диссоциации, определенной в растворе без добавок фоновых электролитов, составило $pK_{a,2}^0 = 7.86 \pm 0.02$ по результатам трех измерений. Значения констант диссоциации коменовой кислоты, полученные на фоне различных электролитов, представлены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как было показано в [10–18], при диссоциации слабых кислот в растворах, содержащих сильные электролиты в качестве фона, наблюдаемые эффекты среды могут быть связаны не только с влиянием электролитов на коэффициенты активности реагентов, но и с образованием в растворах новых химических форм в результате специфических взаимодействий ионов электролитов с реагентами. В этом случае константы диссоциации, полученные экстраполяцией серии значений pK при фиксированных ионных силах на нулевую ионную силу, могут не совпадать со значениями pK^0 , определенными без добавок ионного фона в разбавленных растворах, и различаться для раз-

ных электролитов. В ряде случаев следствием проявления специфического солевого эффекта является отрицательное значение коэффициента b в уравнении, используемом для экстраполяции [10–12, 17]:

$$pK_a = pK_a^0 - \frac{\Delta Z^2 A I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} + bI, \quad (1)$$

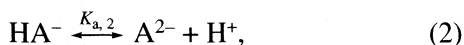
где ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ; A и B – коэффициенты теории Дебая–Хюккеля; a – эмпирический параметр, характеризующий усредненное расстояние от ионов фоновых электролитов, на котором диэлектрическая постоянная воды в объеме равна ϵ чистой жидкости (для 1–1-электролитов принимали $a = 0.49$ нм); b – эмпирический коэффициент, характеризующий гидратацию ионов фона; I – ионная сила.

Аппроксимация полученных нами данных уравнением (1), хорошо описывающим системы без специфических взаимодействий в интервале ионных сил 0–3 [18–20], с использованием метода наименьших квадратов дала в случае KCl значения: $pK_{a,2}^0 = 7.84 \pm 0.02$, $\Delta Z^2 = 4$, $b = 0.185$, $R = 0.996$, что может свидетельствовать о незначительном вкладе от комплексообразования реагентов с ионами фона в солевой эффект. Для LiCl, NaCl и LiNO₃ были получены, соответственно следующие параметры: $pK_{a,2}^0 = 7.80 \pm 0.02$, 7.94 ± 0.03 и 7.90 ± 0.11 ; $b = -0.566$, -0.271 и -0.496 ; $R = -0.9977$, -0.95565 и -0.9804 ; $\Delta Z^2 = 4$.

Несмотря на неплохие коэффициенты корреляции и малые отклонения, для данных систем очевидно проявление специфического солевого

эффекта, на что указывают отрицательные значения коэффициентов b .

В случае, когда равновесная концентрация одного из реагентов определяется прямым методом, а остальных – по разности, необходимо учитывать эффективное значение определяемых равновесных концентраций и эффективность самой константы равновесия, определяемой из экспериментальных данных [10–17]. Вследствие наличия в растворе равновесий:



равновесная концентрация коменат-иона является эффективной величиной: $[\text{A}^{2-}]_{\text{эф}} = [\text{A}^{2-}] + [\text{MA}^-] + [\text{M}_2\text{A}]$.

Значение константы кислотной диссоциации, рассчитанной по экспериментальным данным без учета указанных взаимодействий при этом можно представить как:

$$K_{a,2}^{\text{эф}} = [\text{A}^{2-}]_{\text{эф}}[\text{H}^+]/[\text{HA}^-]. \quad (5)$$

С учетом (2)–(4) имеем

$$[\text{A}^{2-}] = K_{a,2}[\text{HA}^-]/[\text{H}^+], \quad [\text{MA}^-] = K_1[\text{A}^{2-}][\text{M}^+],$$

$$[\text{M}_2\text{A}] = K_2[\text{MA}^-][\text{M}^+],$$

и выражение (5) можно преобразовать к виду

$$pK_{a,2}^{\text{эф}} = pK_{a,2} - \lg(1 + K_1[\text{M}^+] + K_1K_2[\text{M}^+]^2). \quad (6)$$

Из (6) следует, что зависимость экспериментально измеренных констант диссоциации коеновой кислоты от ионной силы в сложном виде отражает влияние электролитов на константы равновесия (2)–(4).

Строгое вычисление параметров уравнения (6) на основе экспериментальных зависимостей $pK_{a,2}^{\text{эф}} = F(I)$ невозможно. Однако, принимая определенные допущения, их можно оценить [10–17]. В рамках подхода [10–12, 19, 20] можно допустить, что в случае идеального индифферентного фонового электролита коэффициент b в уравнении (1) не зависит от природы реагентов, а зависит только от типа электролита, растворителя и стехиометрии реакции. При этом влияние электролита на каждую константу равновесия, входящую в эффективную константу, может быть описано уравнением (1) или (7) для случая комплексообразования с характеристическим значением коэффициента b в интервале ионных сил от 0 до 3:

$$\lg K_n = \lg K_n^0 + \frac{\Delta Z^2 A I^{1/2}}{1 + B a I^{1/2}} + bI. \quad (7)$$

Характеристические значения коэффициентов b были рассчитаны нами для различных фоновых электролитов при изучении солевых эффектов для химических реакций различных типов ранее [10, 11, 19]. Для реакций с рассматриваемой стехиометрией (1)–(3), протекающих на фоне LiCl, NaCl, KCl и LiNO₃, значения характеристических коэффициентов b соответственно составили 0.100, 0.156, 0.180 и 0.140.

Приняв значение $pK_{a,2}^0 = 7.86 \pm 0.02$ для разбавленных растворов в отсутствие фонового электролита в качестве стандартного значения при $I = 0$, используя коэффициенты b , полученные ранее, можно решить уравнение (6) методом последовательных приближений, вычисляя на основе уравнений (1, 7) константы $K_{a,2}$ и K_n , подстановка которых в уравнение (6) даст наибольшее соответствие экспериментальным значениям $pK_{a,2}^{\text{эф}}$.

Поскольку в условиях эксперимента концентрация ионов фоновых электролитов многократно (≥ 20) превышала содержание коеновой кислоты в растворе, то величину $[\text{M}^+]$ в первом приближении можно принять равной концентрации соответствующей соли. Вместе с тем, в концентрированных растворах равновесная концентрация ионов фона отличается от их активности в растворе, что может повлиять на результаты вычислений. Мы провели расчеты как с учетом вклада от коэффициентов активности ионов щелочных металлов, заменив равновесные концентрации ионов щелочных металлов в выражении (6) на их активности, так и без учета. В расчетах использовали коэффициенты активности индивидуальных ионов Li⁺ и Na⁺ в растворах соответствующих солей, приведенные в работе [21]. Зависимости коэффициентов активности от концентрации в растворах хлоридов были аппроксимированы полиномами:

$$\gamma(\text{Li}^+) = 1 + 1.365c - 0.581c^{1.5} + 0.0996c^{2.5} - 1.002c^{0.5}, \quad (8)$$

$\gamma(\text{Na}^+) = 1 + 1.015c - 0.499c^{1.5} + 0.115c^2 - 0.934c^{0.5}$ (9) с погрешностью менее 0.01 и коэффициентом корреляции выше 0.999, которые использовались в дальнейших расчетах.

Результаты расчетов приведены в табл. 2, 3. Сопоставление результатов расчетов без и с учетом вклада от коэффициентов активности ионов металлов в солевой эффект (табл. 2) показывает, что для случая NaCl принципиальных различий нет. В то же время для случая фонового электролита LiCl наблюдается различие значений последовательных констант устойчивости комплексов ионов коеновой кислоты с ионами Li⁺. С использованием характеристического значения коэффициента b для LiNO₃, определенного ранее, и констант комплексообразования коеновой кис-

Таблица 2. Параметры модели специфического солевого эффекта при диссоциации коменовой кислоты в растворах электролитов при 298 К

Электролит	$\lg K_1^0 \pm 0.01$	$\lg K_2^0 \pm 0.02$	$\lg K_1^0 \pm 0.01$	$\lg K_2^0 \pm 0.02$
	I		II	
NaCl	0.25	0.50	0.35	0.70
LiCl	0.56	1.00	1.00	0.45

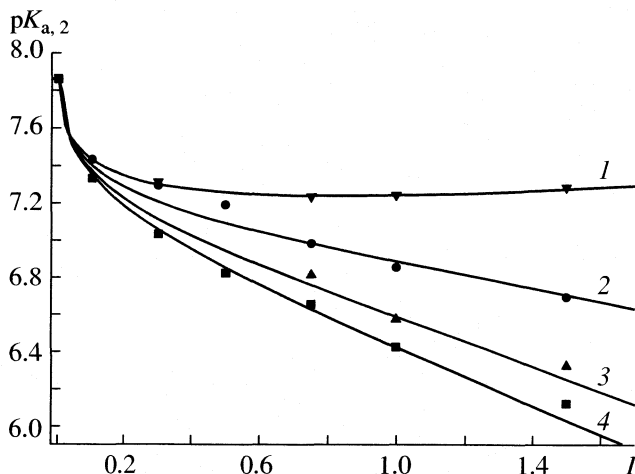
Обозначения: I – без учета, II – с учетом коэффициентов активности ионов Li^+ и Na^+ .

Таблица 3. Моделирование солевого эффекта при диссоциации коменовой кислоты в водных растворах хлорида лития (без учета коэффициентов активности Li^+) при 298 К

I	$\lg K_1 (\Delta Z^2 = -4)$	$\lg K_2 (\Delta Z^2 = -2)$	$\text{p}K_{a,2} (\Delta Z^2 = 4)$	$\lg \Sigma$	Δ	$\text{p}K_{a,2}$
	расчет					опыт
0.00	0.56	1.00	7.86	0.000	7.86	7.86
0.10	0.140	0.795	7.440	0.088	7.352	7.33
0.30	-0.007	0.731	7.293	0.251	7.042	7.03
0.50	-0.069	0.711	7.231	0.402	6.829	6.82
0.75	-0.108	0.704	7.192	0.580	6.612	6.65
1.00	-0.127	0.707	7.173	0.747	6.426	6.42
1.50	-0.137	0.727	7.163	1.035	6.128	6.12

Обозначения: $\lg \Sigma = \lg(1 + K_1[\text{M}^+] + K_1K_2[\text{M}^+]^2)$, $\Delta = \text{p}K_{a,2} - \lg \Sigma$.

лоты с ионом Li^+ , полученных без учета коэффициента активности иона Li^+ , нами был рассчитан первичный эффект среды при диссоциации коменовой кислоты в растворах LiNO_3 . Результаты приведены на рисунке в сопоставлении с экспериментальными данными; видно их хорошее соответствие.



Расчетные (линии) и экспериментальные (точки) зависимости констант диссоциации коменовой кислоты от ионной силы в растворах электролитов: 1 – KCl, 2 – NaCl, 3 – LiNO_3 , 4 – LiCl.

Если проследить зависимость констант устойчивости коменатов лития и натрия от размера катиона, то очевидно существенное ослабление взаимодействия с увеличением размера катиона. Можно предположить, что взаимодействия носят электростатический характер. В случае катиона K^+ вклад от специфических взаимодействий становится незначительным, и солевой эффект можно интерпретировать в рамках изменения коэффициентов активности.

Таким образом, проведенное экспериментальное определение констант кислотной диссоциации коменовой кислоты в растворах электролитов и моделирование на этой основе составляющих солевого эффекта позволило установить, что эффект среды в данном случае может быть описан с учетом действия двух факторов. Первый – определяется различным влиянием электролитов на коэффициенты активности реагентов. Второй вклад, связанный со специфическими взаимодействиями катионов фона с анионом коменовой кислоты, приводящими к образованию слабых комплексов, закономерно убывает в ряду: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$, становясь пренебрежимо малым для катиона калия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шурыгин А.А. Препарат Бализ. Краснодар: Куб.ГУ, Киргизский НИИ туберкулеза, Кубанская научно-

- производственная лаборатория физиологически активных веществ, 2001. 416 с.
2. Choux G., Benoit R.L. // J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 3974.
 3. Wieting R.D., Staley R.H., Beauchamp J.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 924.
 4. Staley R.H., Beauchamp J.L. // Ibid. 1975. V. 97. P. 5920.
 5. Moravie R.M., Corset J., Josien M.-L. et al. // Tetrahedron. 1976. V. 32. P. 693.
 6. Filleux-Blanchard M.-L., Tchoubar B. // Comp. Rend. Acad. Sci. (C). 1973. V. 276. P. 707.
 7. Regis A., Corset J. // Canad. J. Chem. 1973. V. 51. P. 3577.
 8. Бек М., Надьнал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 413 с.
 9. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. С. 10.
 10. Агафонов А.В. // Проблемы химии растворов и технологии жидкофазных материалов: Сб. научн. тр. РАН. Иваново: Ин-т химии растворов, 2001. С. 93.
 11. Агафонов А.В. // Концентрированные и насыщенные растворы / Под ред. И.В. Мелихова, Э.Д. Козловской, А.М. Кутепова и др. М.: Наука, 2002. С. 119.
 12. Агафонов А.В., Владимиров А.В., Волкова Т.В. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. С. 468.
 13. De Robertis A., De Stefano C., Patane G., Sammartano S. // J. Solut. Chem. 1993. V. 22. P. 927.
 14. De Robertis A., Foti C., Gianguzza A., Rigano C. // Ibid. 1996. V. 25. P. 597.
 15. Daniele P.G., De Robertis A., De Stefano C., Sammartano S. // Ibid. 1989. V. 18. P. 23.
 16. De Robertis A., De Stefano C., Patane G. // Thermochim. Acta. 1992. V. 209. P. 7.
 17. Луни А., Чубар Б. Солевые эффекты в органической и металлоорганической химии. М.: Мир, 1991. 376 с.
 18. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. Учеб. пособие. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
 19. Агафонов А.В., Кутепов А.М. // Докл. РАН. 1998. Т. 363. С. 195.
 20. Агафонов А.В. // Достижения и проблемы теории сольватации: Структурно-термодинамические аспекты / Под ред. В.К. Абросимова, Ал.Г. Крестова, Г.А. Альпера и др. М.: Наука, 1998. С. 143.
 21. Рабинович В.А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия, 1985. 176 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 542.91:541.67:541.49:547.288.2:546.66

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ РАЗМЕРЫ КОМПЛЕКСОВ ГОЛЬМИЯ И ДИСПРОЗИЯ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА И РАЗЛИЧНЫМИ ПРОТИВОИОНАМИ В РАСТВОРАХ

© 2005 г. П. Н. Лавренко*, Н. П. Евлампиева**, В. П. Барабанов***, Ю. Г. Галяметдинов***

*Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

**Институт физики, Санкт-Петербургский государственный университет

***Казанский государственный технологический университет

E-mail: lavrenko@mail.macro.ru

Поступила в редакцию 26.03.2004 г.

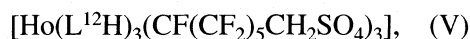
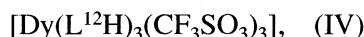
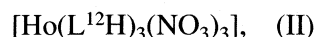
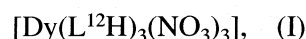
Методами диффузионно-вискозиметрического анализа жидкокристаллических металлокомплексов гольмия и диспрозия с органическими лигандами, 4-алкокси-N-алкил-2-гидроксibenзальдимидами в протонированной (цвиттер-ионной) форме, и различными противоионами установлено, что в растворе комплексы лантаноидов с перфторалкилсульфатными анионами характеризуются вдвое меньшими гидродинамическими размерами, чем комплексы с нитратными анионами, тогда как смена лантаноида не приводит к заметному изменению внешних размеров комплекса. Показано, что результаты коррелируют с геометрическими размерами лиганда, известными параметрами мезофазы и кристаллической решетки комплекса.

Среди металлосодержащих термотропных жидких кристаллов [1] особое место занимают металлокомплексы на основе лантаноидов [2–5]. Последние образуют в расплавах смектические мезофазы, для которых, благодаря наличию лантаноида, характерны парамагнетизм, уникально высокая магнитная анизотропия и яркая фотолюминесценция высокой цветной чистоты [6]. Для совмещения перечисленных свойств с высокой скоростью переключения продолжают поиски подходящих лигандов и противоионов, понижающих вязкость смектических фаз до вязкости нематических.

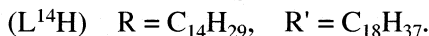
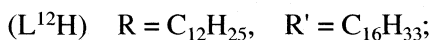
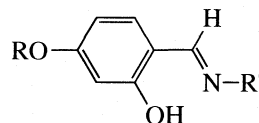
Так, был синтезирован парамагнитный комплекс меди с аминovinилкетонem [7] и комплексы лантаноидов с лигандами, замечательные тем, что способны образовывать смектическую мезофазу тогда, когда сами лиганды не мезоморфны. В то же время собственно мезоморфные лиганды участвуют в образовании комплексов, этим свойством не обладающих [3, 4, 8]. В последнее время получены комплексы лантаноидов с фторсодержащими заместителями, для которых отмечено снижение вязкости и, как следствие, более легкая ориентация их мезофаз в магнитном поле [5].

Свойства комплексов и параметры мезофазы во многом определяются как их внутренней структурой, так и внешними размерами и формой этих координационных соединений. Для характеристики последних в настоящей работе гидродинамическими методами в растворе исследуются металло-

комплексы со следующей стехиометрической формулой:



где лигандами (LH) служили основания Шиффа с длинными концевыми алкильными заместителями:



В комплексах I–V центральным атомом является девятикоординационный лантаноид, к которому шестью координационными связями присоединены три противоиона и тремя – три органические лиганда (монодентатная координация) [4].

С целью определения гидродинамических размеров комплексов в настоящей работе выполнен диффузионно-вискозиметрический анализ свойств данных соединений и отдельно – лиганда L^{12}H в разбавленных растворах. Выбор методов связан с тем, что свободная диффузия частицы в растворе, как известно, определяется коэффициентом ее поступательного трения f , и данный метод пред-

ставляет поэтому возможность прямого перехода от экспериментально определяемого макроскопического параметра – коэффициента диффузии D – к микроскопическому параметру f . Переход осуществляется с помощью уравнения Эйнштейна

$$D = kT/f,$$

где k – константа Больцмана. Коэффициент f , в свою очередь, определяется внешними размерами частицы, характеризуемыми, например, гидродинамическим радиусом R_H (радиусом гидродинамически эквивалентной сферы, т.е. сферы, коэффициент трения которой совпадает с коэффициентом трения реальной частицы f). Согласно Стоксу для частиц сферической формы R_H и f связаны выражением $f = 6\pi\eta_0 R_H$, где η_0 – вязкость среды, в которой движется частица.

Применимость такого подхода к анализу размеров частиц комплекса в растворах не очевидна, так как изучаемые комплексы имеют сложную структуру, и их нельзя однозначно отнести ни к сплошным недеформируемым частицам, ни к линейным макромолекулам. К тому же комплекс может быть нестабильным по составу, что делает важным определение его молярной массы и плотности [9]. Качественно данный вопрос анализируется в настоящей работе путем анализа гидродинамических свойств индивидуального низкомолекулярного соединения и притяжения данных по свойствам коротких цепных молекул.

Определенные представленным способом размеры лиганда сопоставлены с размерами металлокомплексов, содержащих, кроме лигандов, противоионы различной природы. Совокупность диффузионных и вискозиметрических данных использована для оценки массы частиц, ответственных за массоперенос в растворах в явлениях, определяемых поступательной и вращательной подвижностями частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы и приборы. Комплексы готовили по методике, описанной ранее [4, 5].

Гидродинамические исследования проводили при 311 К. При меньшей температуре исследования (комплекса IV, например) затруднялись частичной кристаллизацией образца. В качестве растворителя использовали CCl_4 (ТХМ), плотность, вязкость и показатель преломления которого по литературным данным равны $\rho_0^{38} = 1.560$ г/мл, $\eta_0^{38} = 0.755$ сП и $n_D^{25} = 1.4583$ (при 299 К $\rho_0^{26} = 1.584$ г/мл и $\eta_0^{26} = 0.890$ сП). Часть исследований проводили также в бензоле и хлороформе при температурах, при которых достигалась молекулярная дисперсность раствора. При исследовании растворов значительных концентраций вводили

поправку на плотность раствора, для чего были измерены значения парциального удельного объема комплексов в растворе $\bar{v}$. Измерения плотности растворов проводили в пикнометре объемом 5.567 см^3 .

Для измерений вязкости растворов использовали капиллярный вискозиметр Оствальда со средним градиентом скорости потока 456 с^{-1} (ТХМ, 311 К).

При изучении диффузии использовали диффузометр Цветкова [10], описанную ранее кювету [11] и поляризационно-интерферометрическую оптическую систему регистрации [10, 12]. В последней использовали пары шпатов с двоением 0.0209 и 0.0546 см и оптический клин (компенсатор Бабине).

Методы. Свободную диффузию комплексов в растворе исследовали конвекционным методом, искусственно образуя концентрационную границу между раствором и растворителем (или между двумя растворами с концентрациями c_1 и c_2) путем наслаивания одной жидкости на другую. По скорости расплывания границы во времени определяли коэффициент диффузии. При идеальной диффузии, как известно, распределение частиц по смещениям в области границы, $\partial c/\partial x(x)$, описывается гауссовой функцией, дисперсия которой $\bar{\sigma}^2$ связана с площадью Q' и максимальной ординатой H' этого распределения соотношением [11]: $\bar{\sigma}^2 = (1/2\pi)(Q'/H')^2$.

Площадь Q и максимальная ордината H контура сдвиговой интерферограммы (a – величина сдвига) связаны с $\bar{\sigma}^2$ выражением [10, 12]

$$\bar{\sigma}^2 = (a^2/8)[\text{argerf}(aH/Q)]^{-2},$$

где argerf – аргумент интеграла вероятности. Представленным методом “площадей и максимальных ординат”, в гауссовом приближении, обрабатывали симметричные диффузионные интерферограммы, рассчитывая коэффициент диффузии D по наклону зависимости $\bar{\sigma}^2$ от времени t : $D = (1/2)\partial \bar{\sigma}^2/\partial t$. Полученное значение D приписывали средней концентрации образца $\bar{c}$, определяемой как $(c_1 + c_2)/2$.

Инкремент показателя преломления dn/dc рассчитывали по формуле

$$dn/dc = (\lambda/abh)Q/\Delta c,$$

где λ – длина световой волны (580 нм), a – двоение шпатов, b – расстояние между полосами компенсатора (0.099 см), h – длина кюветы (1.2 см), $\Delta c = c_1 - c_2$.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли принятым способом, экстраполируя приведенную вязкость раствора $\eta_{\text{уд}}/c$ к нулевой концентрации в

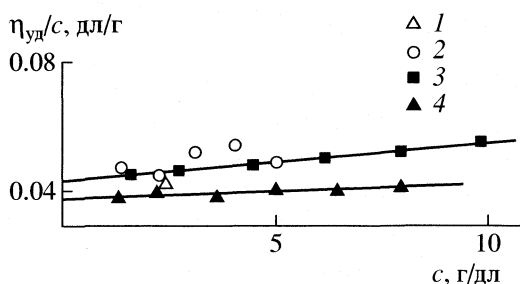


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости ($\eta_{уд}/c$) раствора лиганда в бензоле (1) и хлороформе (2) и гидрохинона в ДМФА (3) и этаноле (4) при 311 (1–3) и 307 К (4).

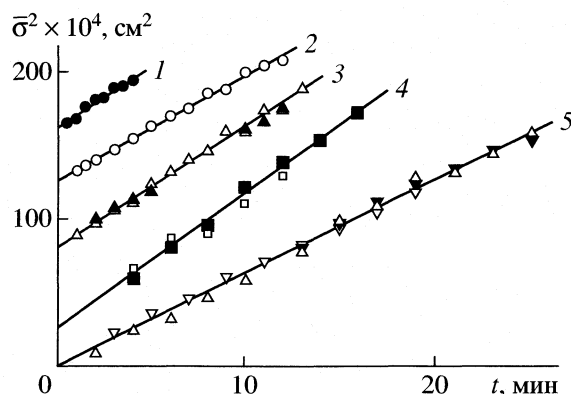


Рис. 2. Дисперсия концентрационной границы (σ^2) в зависимости от времени для лиганда в бензоле при 311 К (1), CCl_4 (2) и хлороформе (3) при 307 К и для гидрохинона в ДМФА, 311 К (4) и этаноле, 307 К (5). Концентрация раствора $\bar{c} = 5.00$ (1), 0.25 (2), 0.5 и 0.25 (3), 0.82 и 0.25 (4, различно обозначенные точки), 4.76, 2.00 и 0.20 г/дл (5, различно обозначенные точки). Кривые 1–4 смещены вверх на 160, 120, 70 и 40 делений соответственно.

соответствии с уравнением Хаггинса $\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c$, где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора, k' – константа Хаггинса. Измерения проводили в разбавленных растворах ($c < 1/[\eta]$).

Гидродинамический радиус частиц R_H и гидродинамический инвариант A_0 [13] (комбинация гидродинамических параметров, инвариантная к массе частицы в растворе) рассчитывали по уравнениям

$$R_H = kT/6\pi\eta_0 D_0, \quad (1)$$

$$A_0 = (D_0\eta_0/T)(M[\eta]/100)^{1/3}, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η_0 – вязкость растворителя, $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D$.

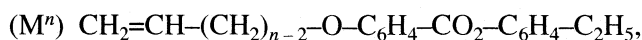
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Свойства индивидуального низкомолекулярного соединения

В сравнительных целях исследовали гидродинамические свойства гидрохинона ($\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$) в растворах. В качестве растворителей использовали ДМФА ($\rho_0^{38} = 0.931$ г/мл, $\eta_0^{38} = 0.697$ сП и $n_D = 1.426$) и 96% этанол ($\rho_0^{34} = 0.794$ г/мл, $\eta_0^{34} = 1.072$ сП и $n_D = 1.355$). Концентрационные зависимости приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ и зависимости σ^2 от времени t представлены на рис. 1 и 2. Видно, что положение точек 3 и 4 на рис. 1 и семейств точек 4 и 5 на рис. 2 надежно аппроксимируется линейными функциями. Видно также, что

различно обозначенные точки семейств 4 и 5 укладываются на общие зависимости, иллюстрируя отсутствие концентрационной зависимости коэффициента диффузии в диапазоне $\bar{c}$ от 0.2 до 4.8 г/дл. Полученные гидродинамические характеристики даны в табл. 1.

Гидродинамический радиус гидрохинона в растворе равен 3.9 ± 0.2 Å, что разумно коррелирует со структурой соединения, а полученное значение гидродинамического инварианта, $(3.0 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ эрг/(К моль^{1/3}), не отличается от такового для низкомолекулярных полимеров [13]. Эти результаты подтверждают возможность предлагаемого подхода к решению поставленной задачи. Равно как и данные, полученные нами ранее для низкомолекулярных соединений M^n



где $n = 4, 6, 11$, для которых в молекулярно-дисперсных растворах получены значения R_H от 4.1 до 4.9 Å и $A_0 = 3.3 \times 10^{-10}$ эрг/(К моль^{1/3}) [14].

Таблица 1. Гидродинамические свойства гидрохинона в растворах

Растворитель	T , К	$[\eta]$, дл/г	k'	$D_0 \times 10^7$, см²/с	$(dn/dc)_{580}$, мл/г	$A_0 \times 10^{10}$, эрг/(К моль ^{1/3})	R_H , Å
ДМФА	311	0.043	0.54	84 ± 5	0.13 ± 0.02	3.1 ± 0.2	3.9 ± 0.2
Этанол	307	0.038	0.22	54 ± 2	0.22 ± 0.02	3.0 ± 0.2	3.9 ± 0.1

Примечание. Для гидрохинона в этаноле (307 К) получено значение $\bar{v} = 0.762$ мл/г.

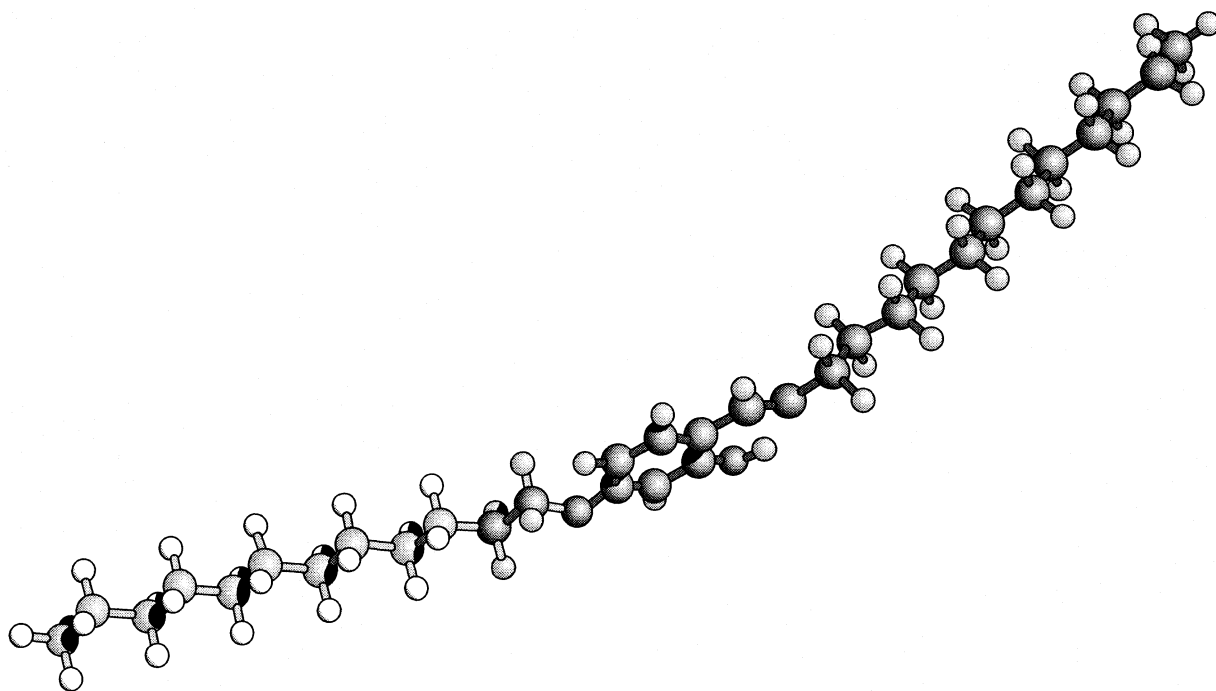


Схема 1

Структура лиганда $L^{12}H$ по данным компьютерного моделирования.

Гидродинамические свойства лиганда

Для лиганда $L^{12}H$ с химической формулой $C_{31}H_{55}NO_2$ (основание Шиффа) вискозиметрические данные представлены на рис. 1 (точки 1, 2). Значительный разброс точек 2 связан с тем, что в использованных растворителях добиться молекулярной дисперсности раствора было труднее, чем для комплекса (особенно при повышенных концентрациях). Поэтому полученное значение характеристической вязкости $[\eta] = 0.04 \pm 0.01$ дл/г при $k' = 1.2$ следует рассматривать как оценочное.

Сказанное относится и к диффузионным данным, полученным для лиганда в бензоле (точки 1 на рис. 2). Из-за малого значения инкремента показателя преломления (примерно -0.003 мл/г) измерения в этом растворителе были оптически возможны лишь при значительных концентрациях раствора. В хлороформе и ТХМ значения dn/dc много выше (0.09 и 0.07 мл/г соответственно), и возможны были исследования в области предельных разбавлений (точки 2 и 3 на рис. 2). Данные аппроксимировали линейными зависимостями, из наклона которых определяли значения коэффициента диффузии частиц. Концентрационные эффекты в этих случаях были пренебрежимо малыми.

Для $L^{12}H$ в хлороформе, используя уравнение (2), оценили значение гидродинамического инварианта A_0 . Подставляя в (2) ММ лиганда (473.8 Да), получили $A_0 = 3.0 \times 10^{-10}$ эрг/(К моль $^{1/3}$), что совпадает с результатами, представленными выше для индивидуального соединения и для низкомо-

лекулярных соединений M^n [14]. Из этого заключили, что и $L^{12}H$ в исследуемых растворах находится в молекулярной форме.

Вычисленные по уравнению (1) значения гидродинамического радиуса R_H (в Å) молекул $L^{12}H$ в растворах в разных растворителях представлены ниже: ТХМ, 299 К – 4.8 ± 0.1 , бензол, 311 К – 5 ± 1 , хлороформ, 299 К – 6.5 ± 0.2 .

Видно, что при указанных температурах линейные размеры молекул лиганда в использованных растворителях разнятся не сильно. Среднее значение $R_H = 5.4 \pm 1.0$ Å, чуть больше размеров соединений M^n , в качественном соответствии со структурой лиганда. Значение R_H в хлороформе (6.5 Å) совпадает с вязкостным гидродинамическим радиусом R_η , вычисленным по формуле $R_\eta = (0.3M[\eta]/\pi N_A)^{1/3}$ и равным 6.7 ± 0.5 Å, что свидетельствует о корреляции диффузионных и вискозиметрических данных.

Заметим, что представленные расчеты выполнены в сферическом приближении, тогда как компьютерное моделирование (оптимизация AM1 с помощью программы МОРАС 2002, версия 2.10) приводит к вытянутой структуре молекулы $L^{12}H$, представленной на схеме 1.

Максимальная длина цепи 35.6 Å, средний поперечник 5 Å.

Сопоставим ожидаемые свойства таких вытянутых частиц, вычисленные с помощью соответствующих теорий поступательного трения, с пред-

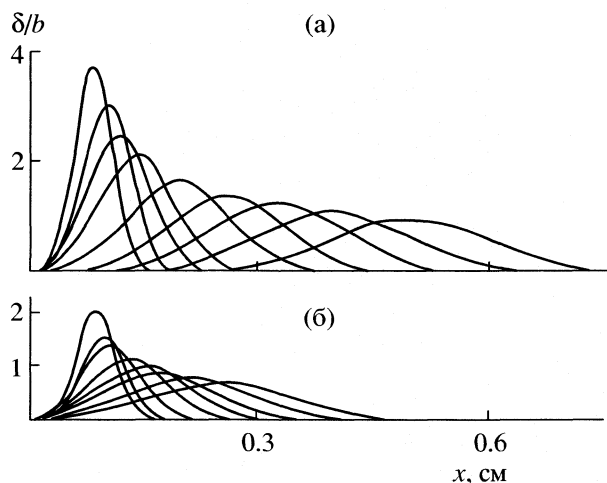


Рис. 3. Профиль границы раствор (слева) – растворитель (справа) и его изменение в процессе диффузии (слева–направо) частиц комплекса II (а) и V (б) в CCl_4 при 311 К. Здесь δ – смещение интерференционной полосы, b – интервал между полосами. Время съемки 1.5, 3.5, 7, 13, 19, 25, 34, 43 мин (а) и 1, 2, 3, 5, 7, 10, 14 и 18 мин (б). Концентрация раствора $\bar{c} = 0.50$ (а) и 0.38 г/дл (б). Для наглядности каждая следующая кривая смещена вправо пропорционально времени регистрации.

ставленными выше экспериментальными данными. Для жестких сплошных частиц с осевой симметрией с длиной L и поперечным диаметром d коэффициент диффузии определяется выражением [15]

$$D_{\text{mod}} = (kT/3\pi\eta_0)[\ln(L/d) + 0.3863]/L.$$

Подставляя $L = 36 \text{ \AA}$ и $d = 5 \text{ \AA}$, получим для L^{12}H в CCl_4 (при 307 К) ожидаемое значение $D_{\text{mod}} = 36.0 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, что ниже экспериментального значения D ($58.5 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$). Совпадение D_{mod} и D достигается в том случае, когда в расчетах D_{mod} используется примерно вдвое меньшее значение L , из чего следует, что алифатические “хвосты” лиганда L^{12}H в растворе принимают достаточно свернутую конформацию.

Гидродинамические свойства комплексов

Типичные диффузионные интерферограммы, полученные для комплексов II и V в ТХМ, представлены на рис. 3 (слева – раствор, справа – растворитель). В данной системе растворитель плотнее раствора, поэтому границу образовывали наплаиванием раствора на растворитель, а большая площадь кривых (а) отражает большее значение “перепада” концентрации Δc . Наглядно видно, что кривые (б) расплываются во времени гораздо быстрее, чем кривые (а), непосредственно иллюстрируя более высокую трансляционную подвижность комплекса V в растворе. То же наблюдали и для комплекса IV.

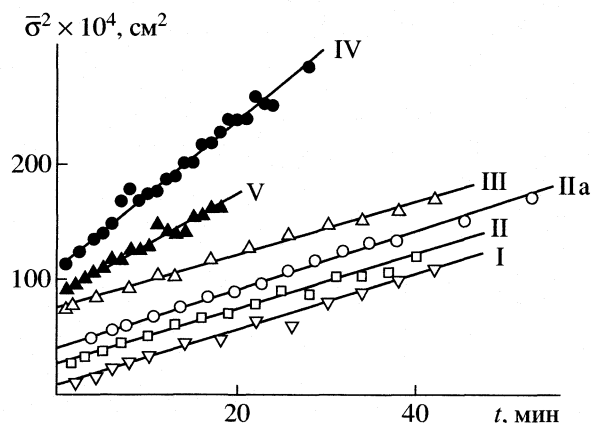


Рис. 4. Дисперсия концентрационной границы (σ^2) в зависимости от времени для комплексов I–V (кривые I–V) в ТХМ при 311 К. Кривая III – при 299 К. Кривая IIa – для II в бензоле, 311 К. Для кривых IIa и III введена поправка на отношение вязкостей растворителей. Концентрация раствора $\bar{c} = 0.50$ (I, II, III, IV), 2.5 (IIa) и 0.38 г/дл (V). Кривые II–IV смещены вверх на 20, 40, 70, 90 и 100 делений соответственно.

Для всех комплексов в ТХМ при 311 К наблюдали $dn/dc > 0$. Среднее значение $(dn/dc)_{580} = 0.050 \pm 0.005$ (I), 0.060 ± 0.005 (II), 0.017 ± 0.002 (II, бензол, 311 К), 0.052 ± 0.005 (III, 299 К), 0.045 ± 0.005 (IV) и $0.047 \pm 0.005 \text{ см}^3/\text{г}$ (V).

Интерференционные кривые были достаточно симметричны по форме. Результаты их обработки в гауссовом приближении представлены на

рис. 4 в виде зависимости σ^2 от t . Видно, что экспериментальные точки образуют достаточно линейные зависимости, что свидетельствует о невысокой неоднородности частиц комплекса по трансляционной подвижности. Полученные при различных концентрациях раствора точки, в пределах экспериментального разброса, образуют параллельные зависимости, что указывает на отсутствие заметной концентрационной зависимости диффузии в области использованных концентраций.

Для комплекса I зависимость σ^2 от t (точки 3) значительно слабее, однако и здесь она была достаточно линейной, несмотря на некоторое отличие формы интерференционных кривых от гауссовых (возможно, из-за большей неоднородности вещества). В результате получили значения $D \times 10^7 = 20 \pm 1$ (I), 20 ± 2 (II), 32 ± 1 (II, бензол, 311 К), 17 ± 1 (III, 299 К), 52 ± 2 (IV) и $35 \pm 2 \text{ см}^2/\text{с}$ (V). Для комплекса IV измерения были выполнены при различных концентрациях раствора, и зависимость D от концентрации отсутствовала. Поэтому экспериментальные значения D были приняты равными значениям $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D$.

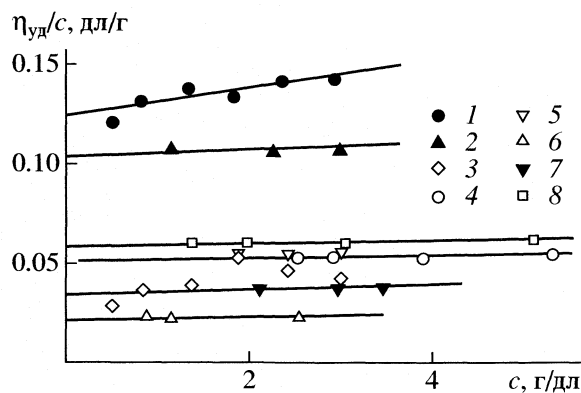


Рис. 5. Концентрационная зависимость приведенной вязкости ($\eta_{уд}/c$) растворов комплексов I (1, 2), II (3–5), V (6), IV (7) и III (8) в CCl_4 (1, 2, 4–8) и бензоле (3) при 311 К.

Зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ от c представлена на рис. 5. Определенные по отсекаемым отрезкам значения $[\eta] = 0.12 \pm 0.01$ (I), 0.054 ± 0.001 (II), 0.035 ± 0.005 (II, бензол, 311 К), 0.037 (IV) и 0.023 дл/г (V). Константы Хаггинса (k') получились равными: 0.3 ± 0.1 (I, II), 0.88 (IV) и 0.2 (V). Отметим очень низкое значение $[\eta]$ для комплекса V, близкое к эйнштейновской вязкости для несольватированной сферы (0.016 дл/г), определяемой как $[\eta] = 2.5 \bar{v}$, и проанализируем всю совокупность экспериментальных данных.

Близкие значения инкремента показателя преломления (в одном растворителе) свидетельствуют о том, что оптические свойства комплексов в разбавленных растворах в использованных растворителях совпадают и/или эти соединения одинаково полно растворимы. В то же время, как это следует из сравнения значений D , комплексы IV,

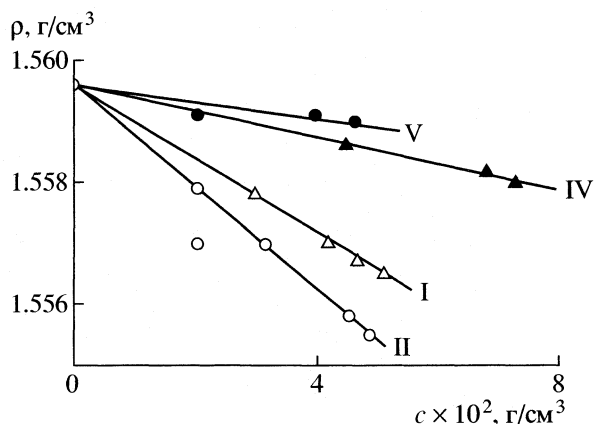


Рис. 6. Зависимости плотности растворов комплексов I, II, IV и V (I, II, IV и V соответственно) от концентрации (в г вещества/г раствора) в CCl_4 при 311 К.

V характеризуются заметно большей подвижностью в растворе, чем комплексы I–III.

Пикнометрические измерения представлены на рис. 6 в виде зависимости плотности раствора комплекса ρ от его концентрации c . По экспериментальным данным рассчитали парциальный удельный объем “усредненного” вещества комплекса в растворе $\bar{v}$, используя выражение $\rho_c = \rho_0 + (1 - \bar{v} \rho_0)c$, верное, когда $\bar{v} \neq \bar{v}(c)$. В табл. 2 приведены полученные значения $\bar{v}$, из которых следует, что эффективная плотность комплексов IV, V в растворе несколько выше, чем комплексов I–III. Сопоставление величин $\bar{v}$, D и M приводит также к выводу, что в растворе в ТХМ подвижные частицы комплексов I–III сольватированы на 75–80%, тогда как частицы комплексов IV, V в растворе находятся в состоянии, близком к глобулярному.

Значения A_0 для I и V равны $(3.0 \pm 0.1) \times 10^{-10}$ и $(3.5 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ эрг/(К моль^{1/3}) соответственно, что, в пределах экспериментальной погрешности, совпадает со значением A_0 , полученным выше для лиганда и характерным для многих полимеров [13]. Кажущиеся значения молярных масс этих комплексов, следовательно, близки к структурным, что свидетельствует о молекулярности их растворов.

Проанализируем гидродинамические размеры частиц комплексов в растворе. По данным табл. 2 значения R_H для комплексов с нитратными анионами (N-комплексы) значительно превышают R_H для комплексов с перфторалкилсульфатными анионами (F-комплексы).

Значения R_H для F-комплексов IV, V лежат в диапазоне от 6 до 9 Å, т.е. в растворе в ТХМ частицы F-комплекса занимают объем, примерно равный утроенному объему лиганда (для которого в ТХМ $R_H = 4.8$ Å) или чуть превышающий по-

Таблица 2. Гидродинамические размеры металлокомплексов в растворах

Комп-лекс	Растворитель	T , К	$\bar{v}$, мл/г	R_H , Å
I	CCl_4	311	0.681	15 ± 1
II	CCl_4	311	0.693	15 ± 2
	C_6H_6	311	–	14 ± 0.5
III	CCl_4	299	–	14.5 ± 0.7
IV	CCl_4	311	0.655	5.8 ± 0.3
V	CCl_4	311	0.649	8.6 ± 0.5
VI	CCl_4	307	–	4.6 ± 0.1
	C_6H_6	311	–	5 ± 1
	CHCl_3	307	–	6.5 ± 0.2

Обозначения: VI– $\text{L}^{12}\text{HC}_{31}\text{H}_{55}\text{NO}_2$, $\text{L}^{12}\text{H} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) - \text{CH} = \text{N} - \text{C}_{16}\text{H}_{33}$, $\text{L}^{14}\text{H} = \text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) - \text{CH} = \text{N} - \text{C}_{18}\text{H}_{37}$.

следний. Это значит, что при включении в состав комплекса удельные размеры лиганда существенно не изменяются, и структура комплекса, в соответствии с модельными расчетами (схема 2), достаточно компактна.

Для комплексов I–III значения R_H близки к 15 Å, что много выше размеров лиганда и комплексов IV, V в растворе. Чем это может быть вызвано? У N-комплексов с Ho и с Dy гидродинамические размеры одинаковы, т.е. эффект смены лантаноида не проявляется. Для комплекса II получены близкие значения R_H в бензоле, и в ТХМ, т.е. полученный результат не есть следствие специфики ТХМ как растворителя. Совпадение R_H для комплексов II и III показывает, что и небольшое (14%) удлинение алифатических “хвостов” не сказывается на размерах комплексов.

Остается предположить, что вдвое–втрое более высокие значения R_H для частиц N-комплексов в молекулярно-дисперсных разбавленных растворах отражают разворачивание боковых алильных цепей лигандов при их присоединении к лантаноиду и значительную сольватацию комплексов. Неожиданный эффект перфторалкилсульфатных анионов, десольватирующих и компактизирующих комплекс, пока не имеет объяснений и требует дальнейших исследований. Хотя большая свернутость цепей IV в ТХМ качественно подтверждается и худшей его растворимостью в данном растворителе (невозможностью получения молекулярного раствора при $T < 311$ K), и его меньшим парциальным удельным объемом.

Внешние размеры N-комплексов I–III в растворе (диаметр ~30 Å) количественно согласуются с расстоянием между соседними атомами Dy в мезофазе комплекса I (~31 Å [4]). Они согласуются также с кристаллографическими данными, согласно которым диаметр комплекса с меньшими лигандами, $[Dy(L^1H)_3(NO_3)_3]$, в кристаллическом состоянии лежит в пределах от 14 до 23 Å [4].

Можно отметить параллель между повышенными размерами комплексов I–III с нитратными анионами (в сравнении с комплексами IV, V с перфторалкилсульфатными анионами) в растворах и их отличительными свойствами в конденсированной фазе. Так, для N-комплексов характерны повышенная вязкость (пониженная подвижность) мезофазы [5], более высокие температуры перехода и изотропизации [5], менее широкая температурная область существования мезофазы [16], минимальная магнитная анизотропия [6], резкое уменьшение температуры изотропизации с увеличением длины алильных цепей в структуре лигандов (отсутствующее у F-комплексов [17]).

Таким образом, в результате проведенных исследований обнаружены значительные различия в размерах частиц комплексов лантаноидов с основаниями Шиффа и с нитратными (N) или перф-

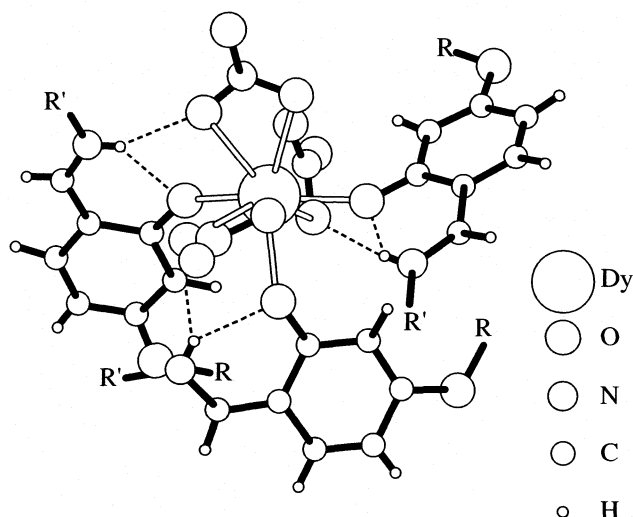


Схема 2

Пространственное представление структуры комплекса Dy с основаниями Шиффа и с нитратными противоионами; R и R' – концевые алильные заместители.

торалкилсульфатными (F) анионами. Согласно полученным данным, гидродинамические размеры частиц F-комплексов с Ho и Dy (IV, V) в изолированном состоянии в 2–3 раза меньше размеров N-комплексов. Это значит, что F-комплексы в растворе имеют более компактную (менее рыхлую) форму. Меньшие размеры частиц F-комплексов могут обеспечиваться тем, что алильные заместители тех же органических лигандов в составе F-комплексов принимают в растворе менее вытянутую конформацию, отражая специфическое влияние на них перфторалкилсульфатных анионов. Природа этого влияния пока не ясна.

Различие в размерах частиц комплексов с нитратными и перфторалкилсульфатными анионами может проявляться в конденсированной фазе. Например, во влиянии лиганда на координирование иона лантаноида (“эффект антенны”), и в различном сопряжении электронных систем лиганда и иона лантаноида в надмолекулярно организованных материалах [8]. Более рыхлая структура N-комплексов, обеспечивающая более свободный доступ извне к центральному атому, может быть причиной различия N-комплексов и F-комплексов в сорбционных свойствах и в их склонности к агрегированию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (код проекта E02–5.0–152) и Федеральной целевой программы “Интеграция” (код проекта АО147).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Donnio B., Guillon D., Deschenaux R., Bruce D.W. // Comprehensive coordination chemistry II. V. 6 / Ed. by Fujita M., Powell A.K. Oxford: Elsevier, 2004.
2. Галяметдинов Ю.Г., Иванова Г.И., Овчинников И.В. // Изв. РАН. Сер. химия. 1991. № 5. С. 1232.
3. Galyametdinov Y., Athanassopoulou M.A., Griesar K. et al. // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 922.
4. Binnemans K., Galyametdinov Y.G., Van Deun R. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 18. P. 4335.
5. Galyametdinov Y.G., Haase W., Malykhina L. et al. // Chem. Eur. J. 2001. V. 7. № 1. С. 99.
6. Hufner S. Optical spectra of transparent rare earth compounds. N.Y.: Acad. Press, 1978. 453 p.
7. Галяметдинов Ю.Г., Полищук А.П., Бикчантаева И.Г., Овчинников И.В. // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34. № 6. С. 49.
8. Галяметдинов Ю.Г., Туранова О.А., Вен Ван и др. // Докл. РАН. 2002. Т. 384. № 2. С. 206.
9. Schubert D., van den Broek J.A., Sell B. et al. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1997. V. 107. P. 166.
10. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1989. 380 с.
11. Нефедов П.П., Лавренко П.Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1979. 232 с.
12. Lavrenko P., Yevlampieva N., Okatova O. et al. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. P. 3581.
13. Broersma S. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 6. С. 1626.
14. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
15. Lavrenko P., Lavrenko V., Tsvetkov V. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1999. V. 113. P. 14.
16. Binnemans K., Malykhina L., Mironov V.S. et al. // Chem. Phys. Chem. 2001. № 11. P. 680.
17. Гайнуллина Ф.К., Мalykhina Л.В., Тинчурина Л.М. и др. // Координац. химия. 2003. Т. 29. № 5. С. 382.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183+547.633.6

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНОК
АМФИФИЛЬНОГО НИЛЬСКОГО КРАСНОГО© 2005 г. В. И. Алексеева*, А. М. Зикирина**, Н. Х. Ибраев**, Л. Е. Маринина*,
Л. П. Саввина*

*ФГУП "Государственный научный центр НИОПИК", Москва

**Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

Поступила в редакцию 16.02.2004 г.

Приведены результаты исследования поведения монослоев нового синтезированного амфифильного аналога нильского красного на границе раздела вода/воздух и его спектрально-люминесцентных свойств в растворителях различной полярности и пленках Ленгмюра–Блоджетт, состоящих из смеси красителя и стеариновой кислоты. Показано, что электронные спектры поглощения пленок обусловлены наличием двух типов мономеров различной пространственной конформации. Установлено, что положение полосы флуоресценции пленок идентично случаю полярной среды.

Нильский красный относится к классу оксазиновых красителей и широко применяется в качестве лазерного красителя и активного материала для светоизлучающих диодов [1, 2]. Использование нильского красного в качестве флуоресцентного зонда для определения микрополярности среды было продемонстрировано в [3–5]. Чувствительность люминофора к полярности среды обусловлена значительным увеличением дипольного момента молекулы при переходе ее в возбужденное синглетное состояние. Такое свойство молекулы связано с тем, что в ее структуре электроно-донорная диэтиламиногруппа присоединена посредством простой связи к жесткому ароматическому фрагменту. Это дает ей возможность вращаться относительно плоскости ароматической части молекулы. В полярной среде перенос электрона от диэтиламиногруппы к акцептору ароматического кольца сопровождается скручиванием одной части молекулы относительно другой. Деформация геометрии молекулы приводит к изменению дипольного момента, что отражается на спектральных и люминесцентных свойствах красителя. В [6] от смешанных пленок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) молекул неамфифильного нильского красного и стеариновой кислоты наблюдалась двойная флуоресценция, которую авторы связывают с существованием в монослое мономеров плоской и перпендикулярной конформации.

В [7–9] показано, что спектральные и люминесцентные свойства ксантеновых красителей в ЛБ-пленках зависят от наноструктуры монослоя. Путем изменения поверхностного давления в монослое удается влиять на пространственную ориентацию карбоксифенильного кольца относительно плоскости молекулы, что приводит к сдвигу полос поглощения и флуоресценции. На-

ноархитектура и свойства пленок зависят и от структуры исходных молекул. Настоящая работа является продолжением указанных исследований и в ней приводятся результаты изучения поведения монослоев на поверхности воды, условия формирования и оптические свойства ЛБ-пленок, полученных на основе нового синтезированного поверхностно-активного аналога молекулы нильского красного: 2-нонилокси-9-диэтиламинобензо[а]феноксазинона-5 (далее АНК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез люминофора. Молекулярная структура красителя показана на рис. 1. Синтез красителя

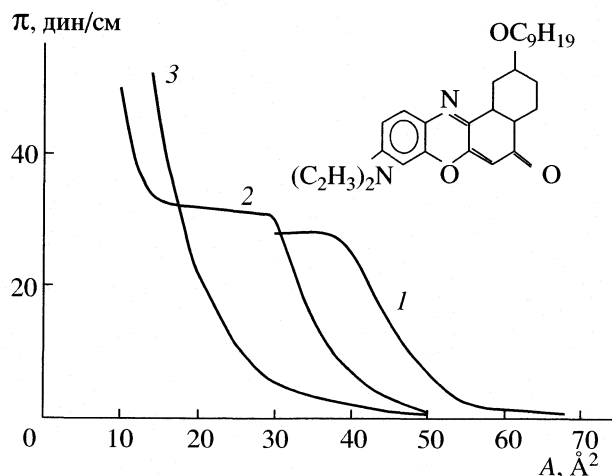


Рис. 1. π -A-изотермы монослоев молекул АНК (1), АНК + СК (2) и СК (3) на поверхности воды. На вставке показана структурная формула красителя АНК.

осуществлен по методике, описанной нами в [10]. Смесь 0.3 г 2-окси-9-диэтиламинобензо[а]феноксазинона-5 (полученного путем конденсации 1,6-диоксинафталина с гидрохлоридом 6-нитрозо-3-диэтиламинофенола [10]), 0.26 г иодида нонила и 0.15 г прокаленного поташа кипятят в 20 мл ацетона в течение 10 ч; ацетон отгоняют, остаток хроматографируют на силикагеле бензолом. Получают 0.3 г (67%) 2-нонилокси-9-диэтиламинобензо[а]феноксазинона-5. ($t_{\text{пл}} = 150^\circ\text{C}$). Найдено, %: С – 75.31, Н – 7.63, N – 6.01, $M^+ = 460$ ($\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3$); вычислено, %: С – 75.65, Н – 7.82, N – 6.08.

Мономолекулярные пленки были сформированы на поверхности раздела вода/воздух в ленточной ванне. Использовали бидистиллированную деионизованную воду. Поверхностное натяжение воды составляло 72.8 дин/см при pH 5.6 и температуре 20°C . Для нанесения на поверхность субфазы использованы растворы красителя и стеариновой кислоты (СК) в хлороформе. СК очищали перекристаллизацией из этанольного раствора. Перед нанесением кварцевые подложки в течение нескольких часов выдерживали в хромовой смеси. После промывки большим количеством дистиллированной воды и сушки, поверхность подложки полировали смесью полировочного порошка и этанола.

Получены пленки чистого люминофора и двухкомпонентные монослои молекул красителя и СК при изменении концентрации люминофора от 2 до 100 моль%. Перенос монослоев на кварцевые подложки осуществлялся вертикальным методом по Z- и Y-типам при скорости движения пластинки 0.02 мм/с и давлении переноса $\pi_{\text{пер}} = 27$ дин/см. Коэффициент переноса смешанных пленок АНК и СК составил 0.96 ± 0.2 . В случае чистого красителя он был значительно ниже. Спектры поглощения и флуоресценции были измерены на спектральной установке КСВУ-23.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Свойства монослоев на поверхности воды

На рис. 1 показана π -A-изотерма для монослоя чистого красителя АНК (кривая 1). Она представляет собой случай жидкорастянутой пленки с горизонтальным участком при значениях $\pi = 28$ дин/см и $A < 38 \text{ \AA}^2$. Из полученной кривой определена площадь, занимаемая одной молекулой красителя $A = 50 \pm 5 \text{ \AA}^2$. Можно предположить, что в жидкоконденсированном состоянии (ниже $\pi = 28$ дин/см) наблюдается плотная упаковка молекул, перпендикулярно ориентированных относительно поверхности воды. Такая структура монослоя прослеживается из близости предельной площади $A = 50 \pm 5 \text{ \AA}^2$ и эффективного сечения молекулы вдоль длинной оси ее ароматического фрагмента ($55.83 \text{ \AA}^2$). Последняя величина оценена из геоме-

трических размеров молекулы АНК в вакууме методом ММР2 [11]. Появление плато на кривой 1 (рис. 1) может быть вызвано конформационными изменениями в монослое. Например, возможно молекулы красителя перестраиваются таким образом, чтобы стать своим коротким ребром перпендикулярно к поверхности воды, либо некоторые молекулы оказываются вне слоя. Однако при значениях поверхностного давления π , соответствующих горизонтальному участку изотермы 1, на поверхности субфазы визуально наблюдается сминание слоя, и образуется неравномерная пленка с разводами. Более однородная пленка не образуется при выдерживании монослоя даже в течение нескольких часов. Поэтому наблюдаемый перегиб, по-видимому, указывает на коллапс конденсированной фазы.

На рис. 1 также представлена изотерма для смешанного монослоя молекул АНК и СК (кривая 2, $c_{\text{кр}} = 50$ мол. %). При низких давлениях смесь ведет себя так, словно поверхность пленки определяется размерами молекулы люминофора. Давление коллапса в этом случае $\pi = 31$ дин/см, что может быть связано с небольшим эффектом сцепления с молекулами СК. Выше 35 дин/см средняя площадь приближается к $10 \text{ \AA}^2$ на одну молекулу смеси, указывая на плотноупакованный монослой СК, с молекулами люминофора, выжатых из пленки. Далее давление резко увеличивается до тех пор, пока при $\pi = 48$ дин/см слой стеариновой кислоты тоже не начнет коллапсировать. Форма изотерм не зависит от соотношения концентраций компонентов смеси, увеличение мольной доли СК приводит лишь к изменению длины горизонтального участка. Такая ситуация характерна для смеси двух взаимно нерастворимых компонентов [12].

Информация о смешиваемости компонентов смеси и их агрегации может быть получена из вычислений приращения энергии Гиббса (ΔG_E), которая оценивается из π -A-изотерм согласно уравнению [12]

$$\Delta G_E = N_A \int_0^\pi (A_{12} - N_1 A_1 - N_2 A_2) d\pi,$$

где N_A – число Авогадро; A_1 , A_2 и A_{12} – средние площади на одну молекулу в монослоях чистого красителя, чистой жирной кислоты и смешанной пленке соответственно, при данном значении π ; N_1 и N_2 – мольные фракции красителя и СК соответственно. Как для идеальной смеси, так и для абсолютно смешивающихся компонентов, член внутри скобок в интеграле равен нулю. Отклонение от нулевого значения означает несмешиваемость компонентов в смеси.

В таблице приведены значения приращения энергии Гиббса и средней площади, занимаемой мо-

лекулой, вычисленные по π -A-изотермам. Из таблицы видно, что для всех соотношений смеси молекул красителя и жирной кислоты $\Delta G_E \neq 0$. Это указывает на несмешиваемость и фазовое разделение компонентов в монослое. Можно предположить, что смешанные монослои АНК и СК имеют неоднородную структуру, состоящую из кластеров молекул красителя и кластеров жирной кислоты.

Спектрально-люминесцентные свойства

На рис. 2 приведены спектры поглощения и флуоресценции АНК в гептане (кривые 1, 1') и этиловом спирте (кривые 2, 2'). Из рис. 2 видно, что максимум спектра поглощения сдвигается от 485 нм в гептане до 555 нм в этиловом спирте. Спектр флуоресценции в гептане имеет максимум при $\lambda = 530$ нм, а в этаноле максимум свечения приходится на $\lambda = 640$ нм. Наблюдаемые сольватохромные сдвиги максимумов полос поглощения и флуоресценции находятся в соответствии с выводами [6, 13], в которых аналогичные спектральные закономерности с ростом полярности среды авторы связывают с увеличением дипольного момента молекул в возбужденном синглетном состоянии из-за внутримолекулярного переноса электрона.

На рис. 3 показаны спектры поглощения (кривые 1–3) смешанных ЛБ-пленок АНК и СК при их различных соотношениях. В области 430–630 нм наблюдается широкая, расплывчатая полоса поглощения с двумя отчетливо разрешенными максимумами. Использование метода первой производной спектра поглощения для более точного установления длины волны максимумов показав-

Приращение энергии Гиббса в зависимости от мольной фракции красителя в смешанных монослоях АНК : СК на границе раздела вода/воздух при $\pi = 26$ дин/см

$c_{\text{КР}}, \text{мол. \%}$	N_1	N_2	$A, \text{\AA}^2$	$\Delta G_E, \text{Дж/моль}$
100	1.00	0.00	50	0.000
75	0.75	0.25	45	0.035
50	0.50	0.50	41	0.086
25	0.25	0.75	36	0.120
5	0.05	0.95	32	0.150
2	0.02	0.98	31	0.147
0	0.00	1.00	21	0.000

ло, что коротковолновый пик для самой низкой концентрации красителя (кривая 1) приходится на $\lambda = 495$ нм и сдвигается до $\lambda = 520$ нм при соотношении красителя и СК 3 : 1. Длинноволновый пик с $\lambda_{\text{max}} = 560$ нм для 1 : 20 также испытывает небольшой красный сдвиг при увеличении концентрации красителя. Отношение интенсивности длинноволнового максимума к интенсивности коротковолнового растет с увеличением концентрации красителя в монослое.

Спектр флуоресценции (рис. 3, кривая 4) представляет собой бесструктурную широкую полосу с максимумом на 640 нм. Увеличение концентрации красителя в указанном интервале в монослое приводило лишь к росту интегральной интенсивности свечения без изменения спектрального распределения. Примечательно, что положение полосы флуоресценции соответствует случаю сильной полярной среды вокруг центра свечения.

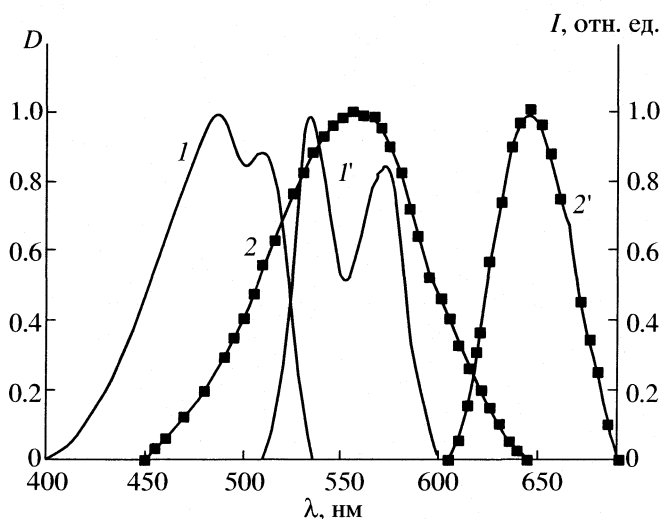


Рис. 2. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (1', 2') красителя АНК в гептане (1, 1') и этиловом спирте (2, 2').

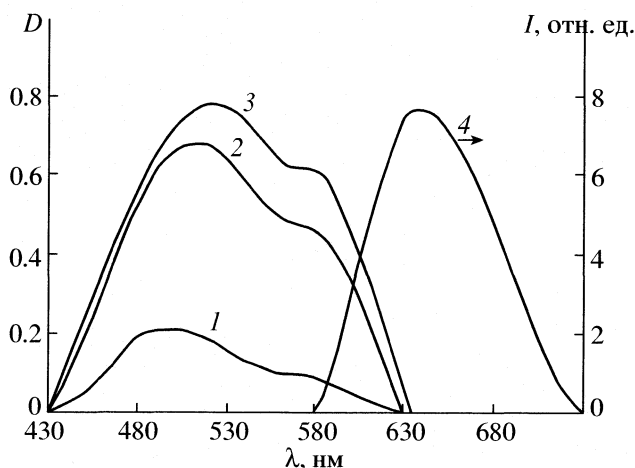


Рис. 3. Спектры поглощения (1–3) и флуоресценции (4) смешанных ЛБ-пленок АНК и СК при их различных соотношениях в монослое: 1 – 1 : 20, 2 – 1 : 1, 3 – 3 : 1, 4 – 1 : 1.

Наличие в спектрах поглощения двух максимумов, видимо, следует отнести к присутствию в пленках двух типов мономерных молекул АНК с различной ориентацией диэтиламиногруппы. Сопоставление спектров поглощения ЛБ-пленок со спектрами поглощения жидких растворов показывает, что коротковолновый максимум формируют плоские молекулы, а максимум на 580 нм – молекулы с перпендикулярной ориентацией диэтиламиногруппы. Образование мономерных структур с конформацией, характерной для сильно полярных сред, может происходить в монослое на границе вода/воздух, когда основная часть молекулы, кроме гидрофобного фрагмента, погружена в воду. Такая конструкция может сохраняться и при переносе монослоя на твердую подложку [7]. Общий длинноволновый сдвиг спектров ЛБ-пленок относительно спектров жидких растворов и их уширение свидетельствуют о дисперсии S_1 -уровней из-за локальной неоднородности структуры пленок [14]. Вследствие этого получить отдельные спектры не удастся. Существование только одной полосы флуоресценции с $\lambda_{\text{max}} = 640$ нм свидетельствует о том, что в смешанных пленках АНК и СК центрами свечения являются, в основном, молекулы с перпендикулярной ориентацией диэтиламиногруппы. Отсутствие флуоресценции молекул, имеющих максимум поглощения на 500 нм может быть связано с миграцией энергии возбуждения по неоднородно уширенным S_1 -уровням и ее локализацией на синглетно-возбужденном уровне неплюских молекул.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что молекулы синтезированного амфифильного аналога нильского красного образуют со стеариновой кислотой устойчивые монослои на границе раздела вода/воздух. В жидкоконденсированном состоянии монослоя плоскость хромофорной части молекул красителя ориентирована перпендикулярно поверхности воды. Данная ориентация молекул люминофора в монослое сохраняется и при переносе ее на твер-

дую подложку. Спектры поглощения твердых ЛБ-пленок можно рассматривать как суперпозицию спектров двух типов мономерных молекул с плоской и перпендикулярной ориентацией диэтиламиногруппы относительно плоскости хромофорной части. Положение полосы флуоресценции пленок характерно для случая полярной среды вокруг центра свечения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каталог активных лазерных сред на основе растворов органических соединений / Под ред. Б.И. Степанова. Минск: ИФ АН БССР, 1977. С. 165.
2. Kido J., Kimura M., Nagai K. // Science. 1995. V. 267. P. 1332.
3. Dutt G.B., Doraiswamy S., Periaswamy N. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 8498.
4. Dutta A.K., Kamada K., Ohta K. // J. Photochem. and Photobiol. A. Chem. 1996. V. 93. P. 57.
5. Sarkar N., Das K., Nath D.N., Bhattacharya K. // Langmuir. 1994. V. 10. P. 326.
6. Dutta A.K., Kamada K., Ohta K // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 258. P.369.
7. Алексеева В.И., Ибраев Н.Х., Лукьянец Е.А. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 2217.
8. Ибраев Н.Х., Сатыбалдина Д.Ж., Куприанов Н.С. и др. // Оптика и спектроскопия. 1999. Т. 86. С. 438.
9. Ibrayev N. Kh., Satybalдина D. Zh., Zhunusbekov A.M. // International J. of Modern Physics B. 2001. V. 15. P.3948.
10. Алексеева В.И., Маринина Л.Е., Лукьянец Е.А. и др. // Органические люминесцентные материалы. Сб. трудов ВНИИ Монокристаллов. Харьков. 1989. № 24. С. 78.
11. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. С. 381.
12. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. С. 87.
13. Gulbinas V., Kodis G., Valkunas L. et al. // J. Phys. Chem. 1999. V. 103. P. 3969.
14. Ибраев Н.Х. // Оптика и спектроскопия. 2002. Т. 93. С. 259.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 54.14+54.272

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ РЕОРГАНИЗАЦИИ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

© 2005 г. И. В. Леонтьев, М. В. Базилевский

*Государственный научный центр Российской Федерации
«Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова», Москва*

E-mail: leontyev@cc.nifhi.ac.ru ; basil@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 01.03.2004 г.

Представлены результаты расчета энергий реорганизации реакций переноса электрона для катион- и анион-радикалов сложной органической молекулы в воде. Зарядовые распределения начальных и конечных состояний системы рассчитаны на уровне полуэмпирического метода AM1. В молекулярно-динамических расчетах использованы стандартные леннард-джонсовские параметры, которые не были специально калиброваны под воспроизведение энергетических характеристик сольватации. В качестве растворителя рассмотрена SPC-модель воды. Выявлено, что чрезвычайно сильный нелинейный эффект, обнаруженный ранее в модельной двухполюсной системе, снижается до правдоподобной величины (4–5 ккал/моль) в реальном химическом субстрате. Установлено качественное согласие полученной на молекулярном уровне расчета температурной зависимости энергии реорганизации с экспериментальными наблюдениями.

Общедоступные и наиболее разработанные методы в теории сольватационных электростатических эффектов основаны на континуальной модели растворителя. В них включается квантово-химический расчет зарядового распределения растворенной молекулы с учетом поля среды. Статические равновесные расчеты хорошо известны [1–3]. Довольно успешно осуществлены попытки применить такие же модели для описания динамических (неравновесных) эффектов сольватации, например, перестройки сольватной оболочки, сопровождающей процессы с перераспределением заряда в полярной среде. Мерой высоты соответствующего барьера энергии (Гиббса или Гельмгольца) является энергия реорганизации. До настоящего времени расчеты энергий реорганизации для реакций переноса электрона (ПЭ) осуществлялись в рамках континуальной модели среды [4–8] (см. также обзор [9]).

Однако континуальный уровень обработки растворителя имеет ряд ограничений, которые не могут быть преодолены без микроскопического учета взаимодействий молекул растворителя с частицей субстрата. Проблемы возникают при описании процессов с переносом заряда в неполярных растворителях, а также при исследовании температурной зависимости энергий реорганизации для реакций переноса заряда. Кроме того, основу континуальной теории составляет приближение линейного отклика, и она не в состоянии учесть эффекты нелинейности. Выход за рамки электростатических континуальных моделей особенно важен в биологических приложениях, где очевидна ограниченность макроскопической

концепции сплошной среды по отношению к биологическим макромолекулам.

Для современных расчетов на молекулярном уровне как равновесных, так и неравновесных эффектов сольватации применяют методы молекулярной динамики (МД), броуновской динамики, Монте-Карло (МК) и различные гибридные варианты этих методов. Однако в стандартных неполяризуемых МД- и МК-методиках электроны растворителя не учитываются явно. Пренебрежение эффектами поляризации электронов растворителя субстратом делает невозможным применение неполяризуемых МД-подходов для описания неравновесной сольватации. Например, в приложениях к реакциям ПЭ необходимо отделять электронную компоненту поляризации от полного поляризационного отклика на поле субстрата, но это неосуществимо без явного учета электронов растворителя.

Существующие алгоритмы выделения электронной поляризации основаны на использовании поляризуемых МД-процедур [10–14], разработанных на базе предложенных ранее теоретических моделей [15–20]. Вычислительная стоимость таких расчетов на порядок больше, чем неполяризуемых расчетов. Это затрудняет проведение масштабных исследований, учитывающих эффекты электронной поляризации среды.

В [21] нами предложен метод описания растворителя на молекулярном уровне, который дает физически обоснованный рецепт для разделения инерционной и безинерционной компонент поляризации растворителя, причем намного более эко-

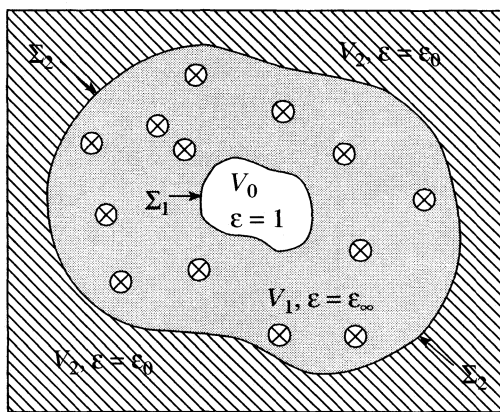


Рис. 1 Иллюстрация модели MD/FRCM.

номичный в вычислительном отношении, чем современные поляризуемые МД-схемы. Достоинства метода достигаются за счет совмещения приближения диэлектрического континуума для обработки быстрых (безинерционных) эффектов поляризации и МД-моделирования для обработки медленной (инерционной) поляризационной компоненты, включающей поступательные и вращательные моды растворителя. Модель, численно реализованная на основе МД-пакета GROMOS96 [22], позволяет проводить расчеты для большинства систем, если для них доступен расчет на уровне неполяризуемой МД. Результаты вычисления энергий сольватации для серии многоатомных ионов удовлетворительно согласуются с имеющимися экспериментальными данными [23]. Предварительные расчеты энергий реорганизации для модельной системы выявили новый нелинейный эффект, отсутствующий в континуальных теориях.

В данной работе описаны расчеты энергий реорганизации для реальной химической системы с ПЭ. Они подтверждают наличие указанного эффекта и дают правдоподобную оценку его величины. Кроме того, исследована температурная зависимость энергии реорганизации, описание которой невозможно в рамках континуальной теории.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Выделение инерционного отклика. Безинерционное поле отклика возникает в результате поляризации электронов растворителя зарядами субстрата. Для описания этого эффекта необходимо использовать поляризуемые модели растворителя. Соответствующие подходы разрабатывались в течение последнего десятилетия. Они учитывали электронную поляризацию на уровне классической механики, что оправдано вследствие большого различия временных масштабов отклика электронов и ядер. Электроны оказывают лишь усредненное воздействие на динамику инерционных

ядер, которая и представляет основной интерес. Полные поляризуемые модели молекулярного уровня требуют намного больше вычислительных затрат, чем обычные неполяризуемые схемы.

Проблема выделения электронной поляризации была успешно решена в континуальных теориях ПЭ введением так называемого пекаровского множителя $(1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0)$, где ϵ_∞ и ϵ_0 – оптическая и статическая диэлектрические постоянные поляриной среды. Такие величины не могут естественным образом возникать в молекулярных расчетах, пренебрегающих электронной структурой частиц растворителя. В нашем молекулярном подходе учет электронной поляризации сводится к явному введению оптической диэлектрической проницаемости ϵ_∞ и основывается на перенормировке точечных зарядов атомов растворителя и соответствующего поля отклика, порождаемого тяжелыми частицами растворителя. Так вычисляется инерционная составляющая свободной энергии (Гиббса или Гельмгольца) сольватации. Дополнительная безинерционная часть (т.е. электронный отклик на поле зарядов субстрата, который составляет существенную часть полного отклика) оценивается в рамках континуального подхода и добавляется к инерционному результату, полученному при моделировании на микроскопическом уровне. Это приближенное описание возникает как следствие сильно различающихся времен релаксации для электронной и ядерной компонент поля поляризации. В приложении к проблемам сольватации и ПЭ оно впервые обсуждалось в работе [24]. Таким образом, основная идея, заимствованная из континуальных теорий ПЭ, применяется в контексте молекулярно-континуальной модели полярного растворителя.

Модель, названная MD/FRCM [21], комбинирует МД-расчет с континуальной схемой FRCM (Frequency Resolved Cavity Model, модель с частотным разделением полости), разработанной ранее [7, 8]. Дискретные частицы растворителя со средними диполями $\bar{\mu}$ и сопоставленными их атомами средними точечными зарядами $\bar{q}_v$ ($\sum_v \bar{q}_v = 0$) помещены в среду с $\epsilon = \epsilon_\infty$. Величины $\bar{q}_v$ представляют собой средние заряды частиц растворителя в чистом растворителе. Как показано на рис. 1, к этой картине можно добавить частицу субстрата с зарядами на атомах q_i (принятыми в данной работе как неполяризуемые). Она помещается в центр МД-ячейки. Неэлектростатические межмолекулярные силы описываются с помощью парных потенциалов Леннард-Джонса (ЛД). Для обработки электростатических сил мы представляем зарядовую плотность растворителя ρ_{slv} как

$$\rho_{slv} = \sum_v \bar{q}_v \delta(r - r_v). \quad (1)$$

Электронный континуум ограничен изнутри областью субстрата с $\epsilon = 1$, занимающей объем V_0 и окруженной граничной поверхностью Σ_1 . Зарядовая плотность субстрата ρ_{slt} представляется аналогично:

$$\rho_{\text{slt}} = \sum_i q_i \delta(r - r_i). \quad (2)$$

Для правильной обработки дальнедействующих электростатических взаимодействий мы вводим также внешний континуум со статической диэлектрической постоянной $\epsilon = \epsilon_0$. Этот континуум заполняет объем V_2 снаружи граничной поверхности Σ_2 . Между поверхностями Σ_1 и Σ_2 расположена область V_1 явного учета дискретных молекул растворителя с $\epsilon = \epsilon_\infty$. Усложнение, вызванное введением внешней области, обусловлено чисто технической проблемой получения разумно сходящегося расчета.

Основной особенностью являются нормированные электростатические взаимодействия:

$$\bar{q}_\mu \bar{q}_\nu / \epsilon_\infty r_{\mu\nu}, \quad q_i \bar{q}_\nu / \epsilon_\infty r_{i\nu}, \quad (3)$$

(растворитель/растворитель) (субстрат/растворитель)

где $r_{\mu\nu} = |r_\mu - r_\nu|$ и $r_{i\nu} = |r_i - r_\nu|$. С другой стороны, в неполяризуемых расчетах чистого растворителя электростатические взаимодействия представляются как $q_\mu^{\text{eff}} q_\nu^{\text{eff}} / r_{\mu\nu}$, где $q_{\mu,\nu}^{\text{eff}}$ представляют эффективные заряды растворителя, подогнанные согласно выбранной неполяризованной схеме. Величина этих зарядов определяется условием равенства перенормированного взаимодействия (3) и обычного взаимодействия: $q_\mu^{\text{eff}} = \bar{q}_\mu / \epsilon_\infty^{1/2}$. Стандартный неполяризуемый расчет чистого растворителя, использующий эффективные заряды q_μ^{eff} , может быть сведен к эквивалентному подходу, основанному на масштабированных законах взаимодействия (3). Значения зарядов q_μ^{eff} можно заимствовать из параметризаций растворителя для неполяризуемых МД-моделей, например, из SPC-модели воды.

Комбинирование зарядовых распределений (1) и (2) и диэлектрической континуальной схемы, представленной на рис. 1, приводит к следующему выражению для среднего поля отклика среды:

$$\Phi(r) = \Phi_d(r) + \Phi_c(r). \quad (4)$$

Первое слагаемое, называемое “полем прямого отклика”, представляет электростатический отклик, наведенный дискретными молекулами растворителя, расположенными в области V_1 :

$$\Phi_d(r) = \left\langle \sum_\nu \frac{\bar{q}_\nu}{\epsilon_\infty |r - r_\nu|} \right\rangle_{\rho, T}. \quad (5)$$

Усреднение здесь выполняется по равновесному ансамблю конфигураций растворителя, найден-

ному в МД-расчете. Второе слагаемое, называемое “полем отклика континуума”, является откликом диэлектрического континуума, расположенного в обеих областях (V_1 и V_2), на электрическое поле, созданное зарядовым распределением субстрата (2). Его расчет можно выполнить в рамках континуальной FRCM-процедуры [7, 8]. Единственное отличие заключается в том, что промежуточный слой с областью V_1 намного больше, чем в обычной чисто континуальной схеме. Внешняя граница Σ_2 удалена насколько это возможно от области субстрата для того, чтобы максимально правильно моделировать молекулярную структуру растворителя в области V_1 . Мы исключили из (4) малое слагаемое экранировки, возникающее в результате взаимодействия зарядов дискретных молекул воды (уравнение (1)) с континуумом. Малость этого слагаемого была выявлена в результате тестовых расчетов [21].

Уравнение (4) представляет собой полный отклик среды. Для выделения из него инерционной компоненты нужно просто повторить процедуру, предложенную в FRCM-модели:

$$\Phi_{\text{in}}(r) = \Phi_d(r) + \Phi_c(r) - \Phi_\infty(r), \quad (6)$$

где $\Phi_\infty(r)$ находится из PCM-(Polarized continuum model, модель поляризованного континуума [1]) расчета, в котором во всем пространстве снаружи граничной поверхности Σ_1 полагается $\epsilon = \epsilon_\infty$.

Энергии реорганизации. Рассмотрим два зарядовых распределения $\rho_1(r)$ и $\rho_{\text{II}}(r)$, соответствующих начальному и конечному состояниям процесса ПЭ, с равновесными полями отклика

$$\Phi_I = \hat{K}_I \rho_I, \quad \Phi_{\text{II}} = \hat{K}_{\text{II}} \rho_{\text{II}} \quad (7)$$

Поля отклика Φ_I , Φ_{II} и операторы $\hat{K}_I$, $\hat{K}_{\text{II}}$ являются инерционными, т.е. использованы сокращенные обозначения $\Phi_{\text{in}} = \Phi - \Phi_\infty \rightarrow \Phi$; $\hat{K}_{\text{in}} = \hat{K} - \hat{K}_\infty \rightarrow \hat{K}$, где $\hat{K}$ и Φ описывают полный отклик (с $\epsilon = \epsilon_0$), а $\hat{K}_\infty$ и Φ_∞ – безинерционный отклик (с $\epsilon = \epsilon_\infty$). Оператор отклика может зависеть от ρ , поэтому в (7) $\hat{K}$ имеет индексы I и II. В общем случае с помощью термодинамического интегрирования мы можем найти равновесные энергии сольватации ΔF_I и ΔF_{II} , соответствующие плотностям ρ_I и ρ_{II} :

$$\begin{aligned} \Delta F[\Phi|\rho_I] &= \Delta F_I - \langle \Phi - \Phi_{\text{II}} | \hat{K}_I^{-1} | \Phi - \Phi_I \rangle / 2, \\ \Delta F[\Phi|\rho_{\text{II}}] &= \Delta F_{\text{II}} - \langle \Phi - \Phi_{\text{II}} | \hat{K}_{\text{II}}^{-1} | \Phi - \Phi_{\text{II}} \rangle / 2. \end{aligned} \quad (8)$$

Энергии реорганизации прямого и обратного процессов λ_I и λ_{II} получаются путем подстановки $\Phi = \Phi_{\text{II}}$ в первое уравнение (8) и $\Phi = \Phi_I$ во второе:

$$\begin{aligned}\lambda_I &= -\langle \Phi_{II} - \Phi_{II} | \hat{K}_I^{-1} | \Phi_{II} - \Phi_{II} \rangle / 2, \\ \lambda_{II} &= -\langle \Phi_I - \Phi_{II} | \hat{K}_{II}^{-1} | \Phi_I - \Phi_{II} \rangle / 2.\end{aligned}\quad (9)$$

В чисто линейном случае, когда $\hat{K}$ не зависит от ρ и $\hat{K}_I = \hat{K}_{II} = \hat{K}$, получается одно и то же значение $\lambda_I = \lambda_{II} = \lambda$. Только в этом случае возникает стандартное маркусовское выражение для энергии барьера ΔU реакции ПЭ. Однако в формуле Маркуса можно использовать как разумное приближение среднюю энергию реорганизации $\lambda = (\lambda_I + \lambda_{II})/2$, если λ_I и λ_{II} близки между собой ($|\lambda_{II} - \lambda_I|/\lambda_I \ll 1$). Для расчета мы использовали это приближенное соотношение [21]:

$$\begin{aligned}\lambda &\approx (\lambda_I + \lambda_{II})/2 \approx \\ &\approx -\{(\rho_I | \Phi_I) + (\rho_{II} | \Phi_{II}) - (\rho_I | \Phi_{II}) - (\rho_{II} | \Phi_I)\} / 2.\end{aligned}\quad (10)$$

В случае не зависящего от ρ оператора $\hat{K}$ оно сводится к стандартному выражению

$$\begin{aligned}\lambda &= (T_{I,I} + T_{II,II} - 2T_{I,II})/2, \\ T_{ab} &= -\int d^3r \rho_a(r) \Phi_b(r) = -\langle \rho_a | \hat{K} | \rho_b \rangle / 2,\end{aligned}\quad (11)$$

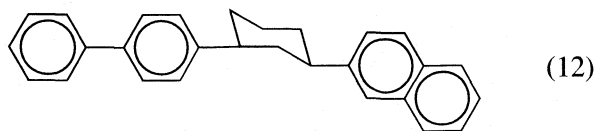
где T_{ab} , $a, b = I, II$ – элементы так называемой матрицы реорганизации.

Рабочая схема расчетов энергий реорганизации. В приближении точечных зарядов все функции и интегралы сводятся соответственно к массивам и суммам. Таким образом, для расчета энергии реорганизации в рамках MD/FRCM необходимо выполнить следующие действия:

- 1) в рамках КВ 2×2 , выполнить расчеты зарядовых распределений ρ_I и ρ_{II} [4, 7];
- 2) получить равновесно подстроенные к ρ_I и ρ_{II} ансамбли конфигураций частиц растворителя (для этих целей мы проводили МД-расчет погруженного в растворитель субстрата с ρ_I или ρ_{II});
- 3) на основе полученных на шаге (2) траекторий рассчитать массивы среднего поля на атомных центрах субстрата $\Phi_i = \Phi(r_i)$, где r_i – положение i -го атома субстрата;
- 4) провести континуальный РСМ-расчет для получения массивов безинерционного поля $\Phi_\infty(r_i)$, затем вычислить массивы инерционного поля (6);
- 5) вычислить энергию реорганизации по уравнению (10).

В качестве реальной ПЭ-молекулы для расчетов энергий реорганизации была выбрана бифенил-нафтильная донорно-акцепторная ион-радикальная

система, разделенная жестким циклогексановым мостиком:



Донором электрона является фрагмент бифенила, акцептором – фрагмент нафталины, а циклогексановый мост имеет конформацию “кресло”. Заряд этой системы полагался равным +1 для катионной формы и –1 для анионной формы субстрата. Похожий, но больший субстрат (растворитель – тетрагидрофуран) был изучен экспериментально в [25–27]. Кроме того, известны результаты выполненных ранее континуальных FRCM вычислений [7, 8] на сериях таких же соединений.

Выбор орбитального базиса при расчетах зарядовой плотности. Согласно MD/FRCM-схеме, основная информация, необходимая для проведения расчета энергии реорганизации, – зарядовые плотности субстрата ρ_a , соответствующие состояниям ПЭ-системы (в приближении двух состояний $a = I, II$, где I – начальное, а II – конечное состояние субстрата). Зарядовые распределения, соответствующие начальному и конечному состояниям рассчитывались по методу CI-PCM (т.е. использовался квантово-химический метод конфигурационного взаимодействия 2×2 с учетом растворителя по схеме РСМ), аналогично тому, как это делалось в более ранних континуальных расчетах [4, 7, 8].

Для расчетов ПЭ методом CI-PCM необходимо прежде всего определить базис молекулярных орбиталей, на которых строятся слэтеровские детерминанты конфигураций. Как показали прежние континуальные расчеты [4, 7, 8], для ПЭ в ион-радикалах использование собственных орбиталей субстрата не вполне корректно, а часто и невозможно. Сильная локализация заряда на том или ином конце молекулы приводит к подстройке всех МО под такое зарядовое распределение. Второе состояние с локализацией заряда на противоположном конце молекулы плохо описывается такими МО. Расчеты выявили, что подходящий симметризованный базис можно получить в хартри-фоковском расчете более симметричных систем, имеющих на один электрон больше или меньше, чем рассматриваемый ион-радикал [4].

Результаты расчетов на разных базисах должны быть схожими, если указанные базисы дают корректное описание зарядовой локализации на донорной и акцепторной группах. Кроме того, было показано, что системы с четным количеством электронов значительно слабее поляризуются средой, и поэтому использование орбиталей, полученных в вакуумном расчете и в расчете со средой, приводит к практически одинаковым ре-

зультатам. Вакуумные орбитали несколько удобнее с вычислительной точки зрения, поэтому во всех расчетах, приведенных ниже, использовались только они. Квантово-химический расчет проводился на полуэмпирическом уровне AM1. Зарядовые распределения рассчитаны в точечном приближении.

Детали расчетов. В качестве растворителя рассматривалась SPC-модель воды; МД-расчет проводился по описанной ранее схеме [28]. Для расчета энергий реорганизации необходима более высокая точность, чем для вычисления энергий (Гиббса или Гельмгольца) сольватации, поэтому использовались более длинные траектории с более точным учетом взаимодействий. Значение константы взаимодействия с тепловой баней составляло 0.3 пс. Список пар взаимодействий обновлялся каждые три шага при временном шаге 2 фс. Радиус обрезания схемы реакционного поля [22] $R_c = 15 \text{ \AA}$. Все расчеты выполнены в прямоугольной МД-ячейке, содержащей 2160 водных частиц (в случае *NVT*-расчета с подгонкой плотности воды число частиц изменялось от 2139 при $T = 273 \text{ K}$ до 2085 при $T = 348 \text{ K}$), ее грани: $L_x = 3.58 \text{ \AA}$, $L_y = 3.79 \text{ \AA}$, $L_z = 4.79 \text{ \AA}$ (параметры ячейки могут слегка изменяться в зависимости от температуры). Для нахождения этого равновесного размера МД-ячейки проводился предварительный расчет в *NPT*-ансамбле при давлении 1 атм и температуре 300 К в течение 100 пс. Перед сохранением конфигураций для каждого расчета проводился предварительный МД-запуск длиной 100 пс для приведения системы в равновесие. Затем следовал этап сохранения конфигураций (400 пс).

Для оптической проницаемости воды, которая задает на стадии МД величину множителя перенормировки зарядов субстрата, было принято значение $\epsilon_\infty = 1.78$. На стадии вычисления поля отклика полагались $\epsilon_\infty = 1.78$, $\epsilon_0 = 78.39$. Вкладом слагаемых экранировки, возникающих вследствие поляризации континуума частицами растворителя, как и ранее [21], мы пренебрегали. Параметр полости субстрата в MD/FRCM-процедуре был выбран $\kappa = 0.9$. (Этот параметр масштабирует эффективные атомные радиусы r_1 , используемые при построении полости по схеме PCM: $r_1 = \kappa r_{vdw}$). Ван-дер-ваальсовы радиусы r_{vdw} определялись по ЛД-параметрам пакета GROMOS.

Взаимодействия субстрат–растворитель обрабатывались как описано выше. В соответствии с MD/FRCM-схемой, точечные заряды, расположенные на каждом атоме субстрата, включая водороды, рассматривались явно во всех электростатических слагаемых. С другой стороны, при обработке ван-дер-ваальсовых взаимодействий в МД-расчете ЛД-вкладами от всех водородных атомов мы пренебрегали. Использовалась стандартная параметризация групп, предлагаемая в

описании GROMOS96 [22]. Таким образом, группы углерода, не связанного с атомами H (C), алифатического CH (CH1), CH₂ (CH2), и ароматического CH (CR1) специально параметризованы (в скобках указан код типа атома).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассматривались как анионная (перенос электрона), так и катионная (перенос дырок) формы структуры (12) в водном растворителе. Различие в энергиях реорганизации для переноса электрона и дырки в одном и том же субстрате было обнаружено и интерпретировано ранее [21]. Оно возникает только в молекулярном расчете и связано с зависимостью от заряда ρ оператора линейного отклика $\hat{K}$ (см. формулы (7)–(10)). В стандартном континуальном расчете (формула (11)) оно исчезает. Этот эффект был продемонстрирован на примере модельной двухполусной системы. Он оказался очень большим (различие до 30 ккал/моль), и мы ожидали получить значительно меньший эффект для реальной системы (12). На первом этапе был проведен расчет для выявления различия между энергиями реорганизации аниона и катиона при 300 К. Найденные величины составляют 37.6 ккал/моль для аниона и 31.9 ккал/моль для катиона. Различие по сравнению с модельной двухполусной системой уменьшилось во много раз. Такой обнадеживающий результат получается даже без перепараметризации ЛД-сил в силу существенной делокализации заряда в самом субстрате.

Следует отметить, что не совсем корректно сравнивать реакции переноса заряда для этого случая с реакциями для модельной системы. Рассчитанные по методу CI-PCM зарядовые распределения аниона и катиона не одинаковы по абсолютной величине. Симметрия зарядовых распределений искажается в квантово-химическом расчете вследствие различия орбиталей, используемых в схеме CI. Поэтому для чистоты эксперимента был проведен расчет для катионной реакции, которая соответствовала зарядовым распределениям ρ_I и ρ_{II} аниона (12), взятым с противоположными знаками. При этом было получено $\lambda = 32.4$ ккал/моль. Таким образом, различие между этим значением и энергией реорганизации аниона еще сократилось; найденная величина выглядит вполне правдоподобно.

На следующем этапе мы исследовали температурную зависимость λ . Эта задача осложнена малой величиной эффекта: действительное изменение энергии реорганизации в диапазоне температур, соответствующих жидкому агрегатному состоянию воды, составляет всего несколько ккал/моль. Чтобы обеспечить такую точность с помощью молекулярной динамики, необходимо проводить громоздкий расчет, и даже в этом случае расчетные

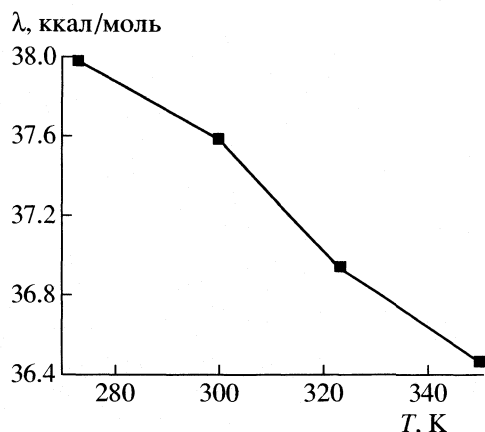


Рис. 2. Рассчитанная по модели MD/FRCM температурная зависимость энергии реорганизации $\lambda(T)$ для аниона молекулы (12) в воде (NPT -ансамбль).

изменения λ лежат на границе точности МД-процедуры.

Мы провели вычисления для четырех температур $T = 273, 300, 323, 350$ К. Рассматривались реакции переноса заряда для анионной и катионной форм молекулы (12). Тест проводился для каждой из двух реакций с тремя разными вариантами МД-ансамбля. Первый вариант – это NVT -ансамбль с размерами МД-ячейки, найденными из предварительного NPT -расчета при $T = 300$ К. Второй вариант – это NVT -ансамбль, в котором число частиц растворителя в МД-ячейке подбиралось для каждой температуры так, чтобы воспроизводилась зависимость плотности воды от температуры [29]. Третий вариант – это NPT -ансамбль.

Для всех полученных шести температурных зависимостей наблюдалось более или менее регулярное уменьшение λ при увеличении температуры. Мы приводим на рис. 2 только одну, наиболее гладкую и регулярную зависимость $\lambda(T)$, соответствующую NPT -расчету для анионной формы. Рассчитанные кривые невозможно непосредственно сравнить с экспериментом. Для системы (12) нет экспериментальных данных по энергиям реорганизации в воде. (Эксперимент по температурной зависимости известен лишь для очень немногих неводных систем.) Однако ход этой зависимости $\lambda(T)$ является общим свойством. Поэтому мы можем на качественном уровне сравнить поведение полученных кривых с экспериментальной зависимостью [30, 31]. Из сравнения наклона кривых следует, что расчет по MD/FRCM правильно отражает качественное поведение энергии реорганизации. Температурная зависимость λ была получена путем обработки эксперимента с использованием простейшей молекулярной теории (приближение усредненных сфер, MSA), в которой для субстрата принимается сферическая форма. Основным результатом этой интерпретации

состоит в том, что получаемый наклон температурной зависимости (уменьшение λ с температурой) противоположен предсказанию на основе континуальной теории. Наш расчет демонстрирует этот эффект наиболее убедительно.

Сопоставление с прямым экспериментом в настоящее время невозможно. Ожидаемая точность самого эксперимента, равно как и расчета, вероятно, превышает амплитуду изменения λ в диапазоне температур, где вода находится в жидкой фазе. В любом случае прямое сравнение с экспериментом потребовало бы перенесения методики MD/FRCM на неводные растворители, что выходит за рамки данной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В продолжение исследования [21] в данной работе разработан и реализован на программном уровне новый метод учета электронной поляризации растворителя в рамках МД-вычислений эффектов сольватации (метод MD/FRCM). Он сводится к модификации стандартной (неполяризуемой) процедуры МД путем перенормировки электростатических взаимодействий. В вычислительном отношении этот метод намного более экономичен, чем современные МД-процедуры, явно учитывающие электронную поляризацию растворителя. Предлагаемая методика дает физически обоснованный рецепт для разделения инерционной и безынерционной компонент поляризации растворителя.

Выполнены первые расчеты энергий реорганизации реакций переноса электрона в многоатомных органических ион-радикалах. Показано, что чрезвычайно сильный нелинейный эффект, обнаруженный ранее [21] на примере модельной двухполюсной системы, снижается до правдоподобной величины (4–5 ккал/моль) в реальных химических субстратах. Первый в литературе МД-расчет температурной зависимости энергии реорганизации качественно согласуется с экспериментом. Дальнейшие приложения предлагаемой методологии потребуют перенесения техники MD/FRCM на расчеты в неводных средах.

Авторы благодарны И.В. Ростову, выполнившему расчеты зарядовых распределений для ионов системы (12).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33304).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomasi J., Persico M. // Chem. Rev. 1994. V. 94. P. 2027.
2. Cramer C.J., Truhlar D.G. // Ibid. 1999. V. 99. P. 2161.

3. Чув Г.Н., Базилевский М.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72(9). С. 827.
4. Basilevsky M.V., Chudinov G.E., Rostov I.V. et al. // J. Mol. Structure. THEOCHEM. 1996. V. 371. P. 191.
5. Kurnikov I.V., Zusman L.D., Kurnikova M. G. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 5690.
6. Kumar K., Kurnikov I.V., Beratan D.N. et al. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 5529.
7. Basilevsky M.V., Rostov I.V., Newton M.D. // Chem. Phys. 1998. V. 232. P. 189.
8. Rostov I.V., Basilevsky M.V., Newton M.D. // Simulation of Electrostatic Interactions in Solution / Ed. by L.R. Pratt, G. Hummer. N.Y.: AIP, 1999. P. 331.
9. Leontyev I.V., Basilevsky M.V., Newton M.D. // Theoretical Chemistry Accounts. 2004. V. 111. P. 110.
10. Rick S.W., Stuart S.J., Berne B.J. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 6141.
11. Stuart S.J., Berne B.J. // Ibid. 1996. V. 100. P. 11934.
12. Rick S.W., Berne B.J. // Ibid. B. 1997. V. 101. P. 10488.
13. Rick S.W. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 2276.
14. Kaminski G.A., Stern H.A., Berne B.J., Friesner R.A., Cao Y.X., Murphy R.B., Zhou R., Halgren T.A. // J. Comp. Chem. 2002. V. 23. P. 1515.
15. Neumann M., Steinhauser O. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 106. P. 563.
16. Levesque D., Weis J.J., Patey G.N. // Mol. Phys. 1984. V. 51. P. 333.
17. Rullman J.A.C., van Duijnen P.T. // Ibid. 1988. V. 63. P. 451.
18. Ahlström P., Wallqvist A., Engström S., Jönsson B. // Ibid. 1989. V. 68. P. 563.
19. Sprik M., Klein M.L. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 1128.
20. Sprik M., Klein M.L., Watanabe K. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 6483.
21. Leontyev I.V., Vener M.V., Rostov I.V. et al. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 8024.
22. Van Gunsteren W.F., Billeter S.R., Eising A.A., Hünenberger P.H., Krüger P., Mark A.E., Scott W.R.P., Tironi I.G. // Biomolecular Simulation: The GROMOS96 Manual and User Guide. vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich and BIOMOS b.v.: Zürich: Gröningen, 1996.
23. Vener M.V., Leontyev I.V., Basilevsky M.V. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 8038.
24. Догонадзе Р.Р., Корнышев А.А., Кузнецов А.М. // Теорет. и мат. физика. 1973. Вып. 15. С. 127.
25. Closs G.L., Calcaterra L.T., Green N.J. et al. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 3673.
26. Johnson M.D., Miller J.R., Green N.S., Closs G.L. // Ibid. 1989. V. 93. P. 1173.
27. Miller J.R., Paulson B.P., Bal R., Closs G.L. // Ibid. 1995. V. 99. P. 6923.
28. Vener M.V., Leontyev I.V., Dyakov Yu.A. et al. // Ibid. B. 2002. V. 106. P. 13078.
29. Kell G.S. // J. Chem. Eng. Data. 1975. V. 20. P. 97.
30. Vath P., Zimmt M.B., Matyushov D.V., Voth G.A. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 9130.
31. Vath P., Zimmt M.B. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 2626.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.6

АНГАРМОНИЧЕСКИЕ РЕЗОНАНСЫ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ ПИРИДАЗИНА

© 2005 г. К. В. Березин, В. В. Нечаев, П. М. Элькин

Саратовский государственный университет

E-mail: berezin@optics.sgu.ru

Поступила в редакцию 24.03.2004 г.

В приближении гибридного функционала плотности B3LYP/6-31G(d) проведен расчет квартичного силового поля пиридазина. На его основе проведена интерпретация полного ИК-спектра в области 400–3800 см⁻¹. Произведен учет резонансов Ферми и Дарлинг–Деннисона и проанализировано их спектральное проявление. Предложена комбинированная методика ангармонического анализа колебательных состояний многоатомных молекул, использующая теоретические константы ангармоничности и экспериментальные частоты, которая обеспечивает повышенную точность предсказаний. Дано теоретическое обоснование метода линейного масштабирования частот.

Квантово-механические расчеты силовых полей и электрооптических параметров многоатомных молекул стали неотъемлемой частью теоретической интерпретации колебательных спектров [1–3]. В значительной степени этому способствовало резкое повышение точности предсказаний, которое было достигнуто на основе теории функционала плотности [4, 5]. В прямых *ab initio* расчетах гармонические силовые постоянные получают двукратным дифференцированием адиабатического потенциала молекулы по нормальным координатам. При этом теоретические частоты оказываются завышенными по сравнению с экспериментальными ангармоническими. Различие, как правило, не превышает 2–5%. Для его компенсации обычно применяют метод масштабирования силового поля Пулаи [1–3, 6–8] или масштабирование частот [9–11]. В то же время существует ряд фундаментальных и прикладных проблем, для решения которых необходимы данные об ангармонической поверхности потенциальной энергии молекулы. К ним можно отнести вычисление термодинамических функций при высоких температурах [12], исследование внутримолекулярного перераспределения энергии, локализация ангармонических резонансных взаимодействий различных порядков [13], интерпретация обертоновых спектров [14] и структурные задачи газовой электронографии [15, 16].

Возможности получения потенциальных постоянных из экспериментальных спектров в ангармоническом приближении еще сильнее ограничены по сравнению с гармоническим случаем. Поэтому большое внимание уделяется развитию теоретических методов получения ангармонических силовых полей многоатомных молекул [17]. Наиболее высокая точность в предсказании силовых

полей и обертоновых спектров (абсолютная ошибка < 7 см⁻¹) достигается при использовании метода связанных кластеров CCSD(T) с широкими базисными наборами [18–20]. Однако этот метод пока применялся для малых многоатомных молекул (3–6 атомов) в связи с высокой требовательностью к компьютерным ресурсам. Расчеты с учетом корреляции по теории возмущений второго порядка Меллера–Плессе (MP2) менее трудоемки и применимы к более широкому классу молекул [21], при этом ошибка в воспроизведении частот составляет ~15–20 см⁻¹. Бензол к настоящему времени представляет наибольшую по числу атомов молекулу, для которой было получено квартичное силовое поле с помощью *ab initio* расчета [22, 23].

В этой работе поставлены следующие задачи: теоретическая интерпретация полного колебательного ИК-спектра, включая обертона и составные тона, молекулы пиридазина на основе квантово-механического расчета квартичного силового поля методом гибридного функционала плотности; определение и количественная оценка ангармонических резонансов Ферми и Дарлинг–Деннисона, проявляющихся в колебательных спектрах; моделирование колебательных ИК- и КР-спектров пиридазина с учетом ангармонических резонансов и развитие методики теоретической интерпретации полных колебательных спектров многоатомных молекул с использованием ангармонического анализа нормальных колебаний.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Ангармонический расчет колебательных состояний молекулы пиридазина выполнялся в приближении DFT/B3LYP с базисным набором 6-31G(d) с

использованием двукратного аналитического и последующего численного дифференцирования поверхности потенциальной энергии по нормальным координатам и формул второго порядка теории возмущений по программе Gaussian 03 [24]. При анализе локальных возмущений типа резонансов Ферми использованы следующие ограничивающие параметры: максимальная разность взаимодействующих колебательных состояний 200 см^{-1} ; минимальное значение кубической силовой постоянной, при которой рассматривался резонанс Ферми, принято равным 10 см^{-1} . Рассматривались только резонансы вида тон – первый обертон, тон – комбинация из двух тонов и первый обертон – первый обертон. С учетом этих ограничений в молекуле пиридазина определено 77 резонансов Ферми и 57 резонансов Дарлинг–Деннисона и построена симметричная матрица взаимодействий 80 порядка, содержащая 268 ненулевых недиагональных элементов. Для соотношения значений возмущенных и невозмущенных колебательных частот нахождение собственных значений матрицы взаимодействий выполнялось с использованием метода последовательной диагонализации Якоби, при котором исключение недиагональных элементов матрицы проводилось в порядке убывания их значений.

Как известно [25], величина расщепления в случае ангармонического резонанса зависит как от разности в энергии взаимодействующих уровней, так и от величины матричного элемента взаимодействия. Предварительные расчеты квартичного силового поля методом B3LYP/6-31G(d) для более простых молекул (H_2O , H_2CO , CH_2F_2) и сравнение их с имеющимися экспериментальными данными и высокоуровневыми *ab initio* расчетами [12–14, 17] показали, что постоянные ангармоничности хорошо воспроизводятся и не требуют эмпирической коррекции. В то же время использование теоретических ангармонических частот при интерпретации обертоновых спектров указанных соединений приводит к погрешности порядка $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$, преимущественно за счет ошибок в расчете гармонической части потенциала. Для повышения точности предсказания и надежной интерпретации полного колебательного спектра мы получили гармонические (нулевые) частоты непосредственно из эксперимента. Дополнительным фактором, который следует учитывать при таком подходе – это наличие ангармонических резонансов. Предварительный анализ матрицы взаимодействия с использованием в качестве диагональных элементов вычисленных ангармонических частот показал, что наиболее сильные резонансы возникают в области валентных C–H-колебаний. Для получения более надежных данных о невозмущенных частотах этих колебаний был проведен дополнительный расчет колебательных частот пиридазина в гармоническом

приближении с использованием более широкого базисного набора 6-311 + G(d,p) с последующим их уточнением методом линейного масштабирования частот [9].

Экспериментальные значения максимумов наблюдаемых полос получены из ИК-спектра жидкого пиридазина в области $400\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ [26]. Значение частот колебаний 5, 17a и 4 типа симметрии A_2 , которые не активны в ИК-спектре, взяты из отнесения [27]. Значение частоты для колебания 16a этого же типа симметрии в экспериментальных отнесениях [27, 28] и [29] сильно отличается друг от друга $\nu_{\text{эксп}} = 410$ и 363 см^{-1} соответственно, поэтому значение частоты для этого колебания мы взяли из расчета B3LYP/6-311G(d,p). Частота колебания 16b типа симметрии B_1 , которая лежит ниже 400 см^{-1} , взята из отнесения [27]. Значение частоты колебания 10a, экспериментальное отнесение которого затруднено из-за наличия близкой по частоте и интенсивной в ИК- и КР-спектре полосы колебания 1, также взято из расчета.

Для уточнения значений невозмущенных ангармонических частот строилась матрица взаимодействия, где в качестве диагональных элементов присутствовали экспериментальные значения колебательных частот основных тонов, для которых величина предсказанного квантово-механическим расчетом резонансного смещения меньше 3 см^{-1} , и масштабированные теоретические частоты, если предсказанное смещение больше этой величины. Уровни энергии комбинаций и обертонов, входящие в эту матрицу, находили как $E_v - E_0$; E_v , E_0 вычислялись по формуле

$$E_v = \sum_i \omega_i(v_i + 1/2) + \sum_{i < j} x_{ij}(v_i + 1/2)(v_j + 1/2), \quad (1)$$

где v_i – колебательные квантовые числа, $\omega_i = \omega_i^{\text{эксп}} + (\omega_i^r - \omega_i^a)$, $\omega_i^{\text{эксп}}$ – экспериментальная частота, ω_i^r , ω_i^a – рассчитанная методом B3LYP/6-31G(d) гармоническая и ангармоническая частота соответственно. Частоты колебаний, полученные после диагонализации матрицы взаимодействий, сравнивались с экспериментальными величинами. Всего выполнено четыре цикла уточнения, что позволило добиться почти полного согласия полученных значений возмущенных колебательных частот основных тонов с экспериментальными. Предварительная апробация методики использования экспериментальных частот основных тонов для интерпретации полных спектров указанных выше тестовых молекул показала, что величина отклонения вычисленных частот от опытных в подавляющем большинстве случаев не превышает 4 см^{-1} . Большую помощь при интерпретации колебательных полос высоких порядков оказывает количественный анализ теоре-

тически рассчитанных ангармонических резонансов и моделирование колебательных спектров с их учетом. При ангармонических резонансах происходит перераспределение интенсивности между взаимодействующими состояниями. Это может приводить к заметному спектральному проявлению составных колебаний, которые в общем случае имеют значительно более низкую интенсивность, чем основные тона. Наиболее сильно этот эффект проявляется при взаимодействии интенсивного основного тона с обертоном или комбинацией, когда их колебательные частоты близки или совпадают, а матричный элемент взаимодействия является значительным.

При описании полос в экспериментальном ИК-спектре пиридазина использовался следующий принцип отбора переходов. Сначала отбирались переходы, определяемые комбинацией двух квантовых чисел. Если внутри выбранного интервала попадало несколько таких переходов, то мы ограничивались тремя из них, значения частот которых лучше согласовывались с экспериментом. Учитывалось также участие колебательного состояния в ангармоническом резонансе с основными тонами. В случае, когда внутри интервала не оказывалось переходов с комбинацией из двух квантовых чисел, колебательные полосы интерпретировались переходами, определяемыми комбинацией не более трех квантовых чисел.

Для сравнения теоретически рассчитанного и экспериментального колебательного ИК-спектра пиридазина проведено его моделирование с учетом рассчитанных ангармонических резонансов в приближении равенства нулю исходных интенсивностей обертонов и комбинаций.

Значения производных от компонент дипольного момента и тензора поляризуемости молекулы по декартовым координатам атомов взяты из дополнительного расчета с базисным набором 6-311 + G(d,p). Распределение интенсивностей в спектрах ИК и КР рассчитывалось по следующим формулам:

$$S_{\text{ИК}}(\nu_i) = k[(P_{Q_i}^{(x)})^2 + (P_{Q_i}^{(y)})^2 + (P_{Q_i}^{(z)})^2], \quad (2)$$

$$S_{\text{КР}}(\nu_i) = k'(5b_i'^2 + 7g_i'^2),$$

где ν_i – волновое число, Q_i – нормальная координата для i -го колебания; k и k' – коэффициенты пропорциональности, которые зависят от выбора системы единиц; $P_{Q_i}^{(p)}$ ($p = x, y, z$ – декартовы координаты) – производные от компонент дипольного момента молекулы по нормальной координате; b_i' и g_i' соответственно след и анизотропия тензора производной поляризуемости молекулы по нормальной координате

$$b_i' = \alpha_{Q_i}^{(xx)} + \alpha_{Q_i}^{(yy)} + \alpha_{Q_i}^{(zz)}, \quad (3)$$

$$g_i' = \left\{ \frac{1}{2}[(\alpha_{Q_i}^{(xx)} - \alpha_{Q_i}^{(yy)})^2 + (\alpha_{Q_i}^{(yy)} - \alpha_{Q_i}^{(zz)})^2 + (\alpha_{Q_i}^{(zz)} - \alpha_{Q_i}^{(xx)})^2] + 3[(\alpha_{Q_i}^{(xy)})^2 + (\alpha_{Q_i}^{(yz)})^2 + (\alpha_{Q_i}^{(zx)})^2] \right\}^{1/2}. \quad (4)$$

Производные от компонент дипольного момента $P_{Q_i}^{(p)}$ в (2) и тензора поляризуемости $\alpha_{Q_i}^{(pq)}$ ($p, q = x, y, z$) молекулы по нормальной координате вычислялись по формулам:

$$P_{Q_i}^{(p)} = \sum_{a=1}^N (P_{\Delta x_a}^{(p)} R_{\Delta x_a i} + P_{\Delta y_a}^{(p)} R_{\Delta y_a i} + P_{\Delta z_a}^{(p)} R_{\Delta z_a i}),$$

$$\alpha_{Q_i}^{(pq)} = \sum_{a=1}^N (\alpha_{\Delta x_a}^{(pq)} R_{\Delta x_a i} + \alpha_{\Delta y_a}^{(pq)} R_{\Delta y_a i} + \alpha_{\Delta z_a}^{(pq)} R_{\Delta z_a i}),$$

где N – число атомов, $\Delta x_a, \Delta y_a, \Delta z_a$ – колебательные координаты атома a в декартовой системе; R – матрица декартовых смещений атомов; $P_{\Delta x_a}^{(p)}, P_{\Delta y_a}^{(p)}, P_{\Delta z_a}^{(p)}$ и $\alpha_{\Delta x_a}^{(pq)}, \alpha_{\Delta y_a}^{(pq)}, \alpha_{\Delta z_a}^{(pq)}$ – производные от компонент дипольного момента и тензора поляризуемости молекулы по декартовым координатам атомов соответственно.

В случае ангармонических резонансов невозмущенные значения производных $P_{Q_i}^{(p)}$ в (2) и $\alpha_{Q_i}^{(pq)}$ в (3), (4) заменялись на возмущенные $\tilde{P}_{Q_i}^{(p)}$ и $\tilde{\alpha}_{Q_i}^{(pq)}$, которые вычислялись по следующим формулам:

$$\tilde{P}_{Q_i}^{(p)} = \sum_{j=1}^N C_{ij} P_{Q_j}^{(p)}, \quad \tilde{\alpha}_{Q_i}^{(pq)} = \sum_{j=1}^N C_{ij} \alpha_{Q_j}^{(pq)},$$

где C_{ij} – собственные векторы матрицы взаимодействия. Полученные значения ИК-интенсивностей пересчитывались в единицы пропускания, а КР-активность в единицы дифференциального сечения КР [30]

$$\tilde{S}_{\text{ИК}}(\nu_i) = 1 - \exp[-\beta S_{\text{ИК}}(\nu_i)],$$

$$\frac{d\sigma(\nu_i)}{d\Omega} = \frac{(2\pi)^4}{45} \frac{(\nu_0 - \nu_i)^4}{1 - \exp\left(\frac{hc\nu_i}{kT}\right)} \frac{h}{8\pi^2 c \nu_i} S_{\text{КР}}(\nu_i),$$

где β – варьируемый параметр, $\sigma(\nu_i)$ – сечение КР, ν_0 – частота возбуждающей линии; h, c и k – универсальные постоянные, T – абсолютная температура, Ω – телесный угол регистрации света.

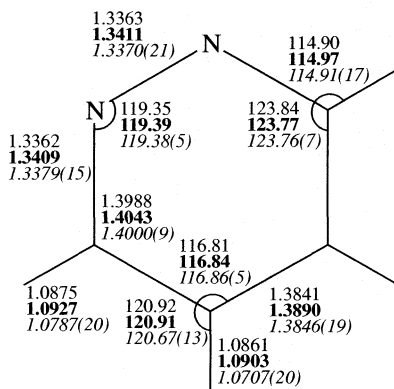


Рис. 1. Длины связей (Å) и углы (град) молекулы пиридазина. Экспериментальные значения [31] даны курсивом, обычным шрифтом представлены равновесные значения, вычисленные методом B3LYP/6-31G(d); полужирным шрифтом даны теоретические значения геометрических параметров, усредненные по колебаниям при 0 К.

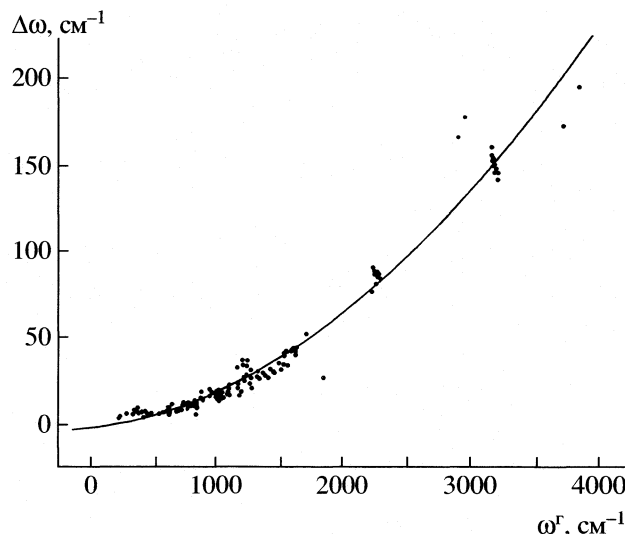


Рис. 2. Зависимость ангармоничности $\Delta\omega = \omega_i^r - \omega_i^a$ колебаний молекул пиримидина- d_0 , - d_4 , пиразина- d_0 , - d_4 , пиридазина- d_0 , - d_4 ; циклопентадиена, H_2CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_2F_2 , H_2O от частоты ω_i^r .

Форма контура описывалась функцией Лоренца, нормированной на интегральную интенсивность полосы. Полуширины полос варьировались в пределах 3–5 cm^{-1} .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура и геометрические параметры молекулы пиридазина представлены на рис. 1. Теоретические значения, вычисленные методом B3LYP/6-31G(d), очень хорошо согласуются с экспериментальными [31]. Наибольшие отклонения составили 0.015 Å для длин связей и 0.25 град для углов. Присутствие кубических силовых констант в разложении потенциальной энергии приводит к зависимости среднего положения равновесия молекулы от колебательного состояния. Из рис. 1 видно, что в усредненной по колебательным состояниям структуре все межъядерные расстояния увеличены по сравнению с равновесными, причем наиболее сильно этот эффект сказывается на длинах C–H-связей.

В табл. 1 представлены спектральные параметры для основных тонов. Из нее видно, что большинство значений ангармонических колебательных частот, вычисленных методом B3LYP/6-31G(d) и полученных методом линейного масштабирования для базиса 6-311 + G(d,p), хорошо согласуются с экспериментальными. Исключение составляет колебание 14 (здесь и далее при описании типа колебания используется нумерация по Вильсону [32, 33]), для которого рассчитанное значение колебательной частоты на 33 cm^{-1} отличается от экспериментального. Это связано с ошибкой теоретического метода при определении частоты колебания типа Кекуле при наличии в сопряженной системе гетероатомов азота. Такая ситуация наблюдалась нами ранее при рассмотрении колеба-

тельных состояний порфина и хлорина [34, 35], когда частота похожего по форме колебания пиррольных и пирролениновых колец оказывалась завышенной относительно экспериментальной.

Константы в функции линейного масштабирования частот носят эмпирический характер [9–11]. Причем свободный коэффициент, который описывает ошибку метода для гармонической части потенциала, можно положить равным единице [10] и рассматривать однопараметрическую масштабировующую функцию. Второй коэффициент приближенно описывает зависимость величины ангармоничности от гармонической частоты. Мы построили график зависимости величины ангармоничности основных тонов от вычисленных гармонических частот, который показан на рис. 2.

Данные были взяты из предварительных ангармонических расчетов 11 соединений (пиримидин- d_0 , - d_4 , пиразин- d_0 , - d_4 , пиридазин- d_0 , - d_4 ; циклопентадиен, H_2CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_2F_2 , H_2O). Полученная функция хорошо аппроксимируется параболой, причем коэффициент (1.588×10^{-5}) при квадратичном члене согласуется по порядку величины с аналогичным по смыслу коэффициентом из [10, 11], что можно рассматривать как теоретическое обоснование выбора вида масштабировующей функции. Аналогичная зависимость была получена с использованием ~50 экспериментальных частот двухатомных молекул, однако разброс точек относительно параболической функции был больше из-за большего разнообразия типов связей. Таким образом, зависимость [9–11] носит характер средне статистической закономерности. Смысл полученного результата состоит в том,

Таблица 1. Экспериментальные и теоретические частоты (см^{-1}) основных колебаний пиридазина и вычисленные значения интенсивностей в ИК ($S_{\text{ИК}}$, км/моль)- и КР ($S_{\text{КР}}$, $\text{\AA}^4/\text{а. е. м.}$)-спектрах

№	№ по [32]	Опыт [26, 27]	$\omega_i^{\text{эксп}}$	ω_i^r	ω_i^a	$\omega_i^r - \omega_i^a$	V3LYP/6-311 + $G(d, p)$	$S_{\text{ИК}}$	$S_{\text{КР}}$
Тип A1									
1	20b	3068	<u>3075</u>	3220	3078	142	3058	$7.7(P_-^{(Z)})$	$235.7(\alpha_+^{(xx)}; \alpha_+^{(yy)}; \alpha_+^{(zz)})$
2	2	3056	<u>3052</u>	3196	3050	146	3036	$0.1(P_+^{(Z)})$	$164.8(\alpha_+^{(xx)}; \alpha_+^{(yy)}; \alpha_-^{(zz)})$
3	8a	1570	<u>1571</u>	1625	1586	40	1578	$4.4(P_+^{(Z)})$	$4.0(\alpha_+^{(xx)}; \alpha_+^{(yy)}; \alpha_+^{(zz)})$
4	19b	1445	<u>1443</u>	1493	1458	35	1454	$1.2(P_-^{(Z)})$	$2.1(\alpha_-^{(xx)}; \alpha_+^{(yy)}; \alpha_+^{(zz)})$
5	14	1135	<u>1130</u>	1204	1167	37	1168	$0.0(P_+^{(Z)})$	$5.7(\alpha_+^{(xx)}; \alpha_+^{(yy)}; \alpha_+^{(zz)})$
6	9a	1160	<u>1158</u>	1182	1165	16	1160	$0.0(P_-^{(Z)})$	$6.5(\alpha_-^{(xx)}; \alpha_+^{(yy)}; \alpha_-^{(zz)})$
7	15	1062	<u>1064</u>	1100	1078	22	1080	$13.1(P_-^{(Z)})$	$15.0(\alpha_+^{(xx)}; \alpha_+^{(yy)}; \alpha_+^{(zz)})$
8	1	965	<u>965</u>	1016	996	20	1001	$7.7(P_-^{(Z)})$	$37.6(\alpha_-^{(xx)}; \alpha_-^{(yy)}; \alpha_-^{(zz)})$
9	6a	667	<u>667</u>	682	675	7	680	$2.3(P_-^{(Z)})$	$4.1(\alpha_-^{(xx)}; \alpha_+^{(yy)}; \alpha_-^{(zz)})$
Тип A2									
10	5	989	<u>990</u>	1016	1001	16	1005	0.0	$0.1(\alpha_+^{(xy)})$
11	17a	938	<u>938</u>	946	926	20	934	0.0	$0.0(\alpha_-^{(xy)})$
12	4	753	753	768	759	9	751	0.0	$0.5(\alpha_+^{(xy)})$
13	16a	373	373	376	369	7	373	0.0	$0.1(\alpha_+^{(xy)})$
Тип B1									
14	10a	973	<u>973</u>	978	960	18	973	$0.0(P_-^{(x)})$	$0.0(\alpha_-^{(xz)})$
15	11	760	760	765	753	12	759	$46.4(P_-^{(x)})$	$0.0(\alpha_-^{(xz)})$
16	16b	369	369	378	369	9	375	$9.3(P_+^{(x)})$	$0.2(\alpha_-^{(xz)})$
Тип B2									
17	13	3085	<u>3066</u>	3207	3059	148	3046	$18.2(P_+^{(y)})$	$41.7(\alpha_-^{(yz)})$
18	7b	3056	<u>3037</u>	3190	3041	149	3031	$5.6(P_+^{(y)})$	$39.5(\alpha_+^{(yz)})$
19	8b	1563	<u>1566</u>	1620	1578	42	1573	$3.7(P_-^{(y)})$	$9.5(\alpha_-^{(yz)})$
20	19a	1413	<u>1411</u>	1452	1422	30	1415	$17.3(P_-^{(y)})$	$0.3(\alpha_+^{(yz)})$
21	3	1283	<u>1284</u>	1323	1296	27	1296	$2.2(P_-^{(y)})$	$3.5(\alpha_-^{(yz)})$
22	18a	1074	<u>1079</u>	1091	1073	18	1074	$0.9(P_+^{(y)})$	$1.3(\alpha_-^{(yz)})$
23	12	1030	<u>1030</u>	1055	1040	15	1047	$0.5(P_-^{(y)})$	$0.3(\alpha_-^{(yz)})$
24	6b	622	<u>622</u>	632	625	7	633	$0.0(P_+^{(y)})$	$4.3(\alpha_+^{(yz)})$

Примечание. Чертой снизу отмечены частоты, скорректированные на ангармонические резонансы; $\omega_i^{\text{эксп}}$ входит в формулу (1).

В восьмом столбце даны масштабированные теоретические частоты, вычисленные методом V3LYP/6-311 + $G(d, p)$. В скобках указаны производные от компонент дипольного момента и тензора поляризуемости молекулы по нормальным координатам и их знаки.

что многоатомная молекула с хорошей точностью может быть описана как совокупность слабо взаимодействующих ангармонических осцилляторов. Аналитически это выражается в доминировании диагональных (K_{iii} , K_{iii}) и квазидиагональных (K_{ijj} , K_{iii} , K_{ijj}) ангармонических силовых постоянных. Сравнительный анализ кубических и квартичных силовых постоянных пиридазина, полученных в рамках проведенного расчета (доминирующие величины представлены в табл. 2, 3), показал, что наибольшие величины диагональных и перекрестных констант относятся к колебаниям связей С–Н, т.е. валентным и угловым деформационным колебаниям (плоским и неплоским).

Полная матрица спектроскопических ангармонических констант, рассчитанная методом ВЗЛР/6-31G(d), которая определяет соответствующие поправки к гармоническим частотам, дана в табл. 4.

Несмотря на большое число предсказанных ангармонических резонансов, только некоторые из них являются существенными и экспериментально наблюдаются в колебательных спектрах.

В области валентных С–Н-колебаний у пиридазина, согласно расчету, имеют место сильные ангармонические резонансы. У пиридазина имеется четыре валентных С–Н-колебания. Два из них – 2 и 20b – являются полносимметричными (тип симметрии A_1), а два других – 13 и 7b – неполносимметричными (тип симметрии B_2) и соответственно входят в разные блоки взаимодействий. Матрицы взаимодействий для этой частотной области представлены ниже

$$\begin{pmatrix} 2\omega_{8a} \\ 2\omega_{8b} \\ \omega_{20b} \\ \omega_2 \\ \omega_{8a} + \omega_{19b} \\ \omega_{8b} + \omega_{19a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3135 & 4.5 & 25.5 & -9.1 & 0.0 & 0.0 \\ 4.5 & 3126 & 15.1 & 16.5 & 0.0 & 0.0 \\ 25.5 & 15.1 & 3070 & 0.0 & 2.3 & -19.1 \\ -9.1 & 16.5 & 0.0 & 3049 & 12.2 & 26.6 \\ 0.0 & 0.0 & 2.3 & 12.2 & 3015 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & -19.1 & 26.6 & 0.0 & 2975 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

$$\begin{pmatrix} \omega_{8a} + \omega_{8b} \\ \omega_{13} \\ \omega_{7b} \\ \omega_{8b} + \omega_{19b} \\ \omega_{8a} + \omega_{19a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3134 & 15.3 & -20.4 & 0.0 & 0.0 \\ 15.3 & 3066 & 0.0 & -26.8 & -36.9 \\ -20.4 & 0.0 & 3037 & -33.4 & 22.0 \\ 0.0 & -26.8 & -33.4 & 3003 & 0.0 \\ 0.0 & -36.9 & 22.0 & 0.0 & 2978 \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Как видно из (5) и (6), эти взаимодействия в большинстве своем являются сильными и носят множественный характер, что приводит к сложному перераспределению интенсивности между взаимодействующими состояниями. Из рис. 3 видно, что спектральное проявление этих взаимодействий выражается в появлении двух полос $\nu_{\text{эсп}} =$

Таблица 2. Кубические K_{ijn} (аДж аем^{-3/2} Å⁻³) силовые постоянные молекулы пиридазина

i, j, n	K_{ijn}	i, j, n	K_{ijn}	i, j, n	K_{ijn}
21, 20, 2	-0.606	7, 4, 2	0.856	11, 10, 2	-1.765
21, 21, 5	-0.608	22, 22, 1	0.882	6, 6, 1	1.772
8, 8, 8	0.613	15, 14, 1	-0.903	11, 11, 2	1.837
19, 19, 2	0.615	22, 20, 1	-0.909	17, 14, 10	-1.904
20, 19, 5	-0.653	7, 3, 3	0.915	15, 14, 2	1.908
17, 16, 10	-0.654	20, 17, 3	-0.920	18, 15, 10	-2.132
16, 15, 2	0.658	3, 3, 1	0.955	17, 15, 11	2.140
20, 19, 2	0.662	6, 3, 1	-0.956	18, 14, 11	2.257
13, 10, 1	0.667	5, 5, 5	-1.011	10, 10, 1	2.294
19, 17, 4	-0.677	20, 17, 6	1.040	15, 15, 1	2.649
22, 19, 5	-0.682	21, 18, 4	1.059	17, 17, 2	-3.159
19, 19, 8	0.707	22, 17, 6	-1.090	2, 1, 1	4.982
8, 5, 5	0.715	20, 18, 6	-1.133	18, 17, 1	7.542
21, 18, 7	0.718	21, 21, 2	1.187	2, 2, 1	-10.507
19, 17, 6	-0.772	17, 15, 10	1.239	18, 18, 2	-12.375
21, 19, 2	-0.774	3, 3, 3	-1.337	18, 18, 1	-14.389
18, 16, 11	0.778	20, 20, 1	1.359	18, 17, 2	-15.898
21, 17, 4	0.796	4, 4, 2	1.475	17, 17, 1	-18.684
19, 19, 3	0.798	14, 14, 1	1.546	2, 2, 2	-20.541
11, 10, 1	0.842	14, 14, 2	1.563	1, 1, 1	-22.500
19, 18, 4	-0.842	11, 11, 1	1.613		

Примечание. Силовые постоянные даны в порядке возрастания с ограничениями $|K_{ijn}| > 0.6$ аДж аем^{-3/2} Å⁻³.

$= 3145$ и 2970 см⁻¹, которые образованы возмущенным первым обертоном колебания 8a и комбинацией 8b + 19b соответственно.

В области скелетных колебаний пиридазина в экспериментальном ИК-спектре наблюдается ряд слабых и очень слабых полос, не относящихся к фундаментальным колебаниям. Спектральное проявление некоторых из этих полос, как показывает проведенное исследование, может быть объяснено с точки зрения ангармонических резонансов с основными тонами. Матрицы взаимодействий для этой частотной области имеют вид

$$\begin{pmatrix} \omega_1 + \omega_{6b} \\ \omega_{8b} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1586 & 8.1 \\ 8.1 & 1566 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$$\begin{pmatrix} \omega_{19a} \\ \omega_5 + \omega_{16b} \\ \omega_{10a} + \omega_{16a} \\ \omega_{17a} + \omega_{16b} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1411 & 8.0 & -8.2 & 3.5 \\ 8.0 & 1357 & 0.0 & 0.0 \\ -8.2 & 0.0 & 1345 & 0.0 \\ 3.5 & 0.0 & 0.0 & 1305 \end{pmatrix}, \quad (8)$$

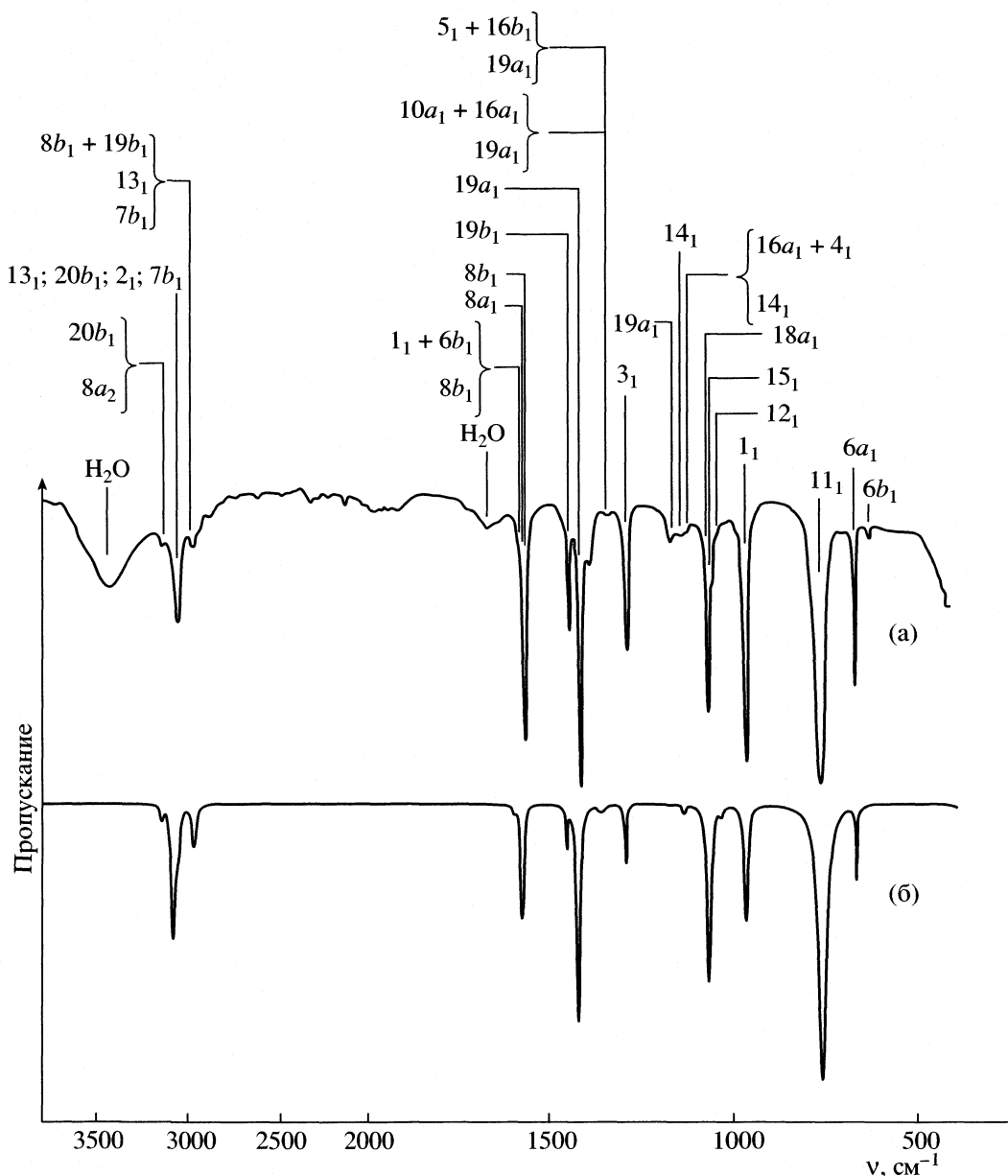


Рис. 3. Экспериментальный (а) и теоретический (б) ИК-спектр пиридазина в области 400–3800 см⁻¹. Фигурные скобки означают, что состояния находятся в Ферми резонансе.

$$\begin{matrix}
 2\omega_{6b} \\
 \omega_{9a} \\
 \omega_{14} \\
 \omega_{11} + \omega_{16b} \\
 \omega_4 + \omega_{16a} \\
 \omega_{15}
 \end{matrix}
 \begin{pmatrix}
 1245 & 1.6 & 1.0 & 0.0 & 0.0 & -0.4 \\
 1.6 & 1158 & 0.0 & 9.5 & 0.0 & 0.0 \\
 1.0 & 0.0 & 1130 & -7.2 & 8.4 & 0.0 \\
 0.0 & 9.5 & -7.2 & 1129 & 0.0 & -3.2 \\
 0.0 & 0.0 & 8.4 & 0.0 & 1126 & 11.6 \\
 -0.4 & 0.0 & 0.0 & -3.2 & 11.6 & 1064
 \end{pmatrix} \cdot (9)$$

Взаимодействие комбинации 1 + 6b типа симметрии B_2 с основным тоном колебания 8b приводит к появлению в ИК-спектре слабого крыла $\nu_{\text{экср}} =$

$= 1583 \text{ см}^{-1}$ у основания полосы, образованного парой колебаний 8a и 8b.

Резонансные возмущения состояний в (8) и (9) являются множественными. В (8) наибольшими оказываются взаимодействия комбинаций 5 + 16b и 10a + 16a с основным тоном 19a, что приводит к их проявлению в ИК-спектре в виде очень слабой полосы $\nu_{\text{экср}} = 1335 \text{ см}^{-1}$. В резонансном блоке (9) сильное взаимодействие имеют три близких по энергии колебательных состояний: 11 + 16b, 4 + 16a₁ и 14. Как видно из табл. 1, предсказанная ИК-интенсивность основного тона колебания 14 является пренебрежимо малой, поэтому проявление

Таблица 3. Квартичные K_{ijnm} (аДж аем⁻² Å⁻⁴) силовые постоянные молекулы пиридазина

i, j, n, m	K_{ijnm}	i, j, n, m	K_{ijnm}	i, j, n, m	K_{ijnm}
21, 21, 18, 17	-5.276	18, 18, 2, 1	7.810	10, 10, 1, 1	-13.109
18, 17, 6, 6	5.441	18, 18, 4, 4	-7.957	18, 17, 17, 17	-13.185
22, 22, 1, 1	-5.580	20, 20, 17, 17	-8.127	15, 15, 1, 1	-13.741
20, 20, 18, 18	-5.814	17, 17, 14, 14	-8.638	11, 11, 2, 2	-13.879
18, 17, 4, 4	-5.890	17, 17, 2, 1	-8.729	2, 2, 1, 1	18.966
18, 18, 6, 6	-5.981	18, 18, 10, 10	-8.801	2, 2, 2, 1	22.541
21, 19, 2, 2	6.171	17, 17, 6, 6	-9.104	2, 1, 1, 1	-23.417
7, 4, 2, 2	-6.543	17, 17, 11, 11	-9.146	18, 17, 2, 2	34.095
10, 10, 2, 2	-6.676	18, 18, 15, 15	-9.642	18, 17, 1, 1	-35.323
11, 11, 1, 1	-6.816	21, 21, 2, 2	-9.751	17, 17, 2, 2	36.471
14, 14, 1, 1	-6.832	20, 20, 1, 1	-10.189	18, 18, 1, 1	37.081
11, 10, 1, 1	-6.942	18, 18, 14, 14	-10.744	18, 18, 17, 17	43.214
21, 21, 18, 18	-7.044	4, 4, 2, 2	-11.017	18, 18, 18, 18	50.283
11, 10, 2, 2	7.172	17, 17, 10, 10	-11.097	17, 17, 17, 17	50.771
22, 20, 1, 1	7.204	18, 18, 11, 11	-11.642	18, 18, 2, 2	56.304
15, 14, 1, 1	7.222	17, 17, 15, 15	-11.793	17, 17, 1, 1	57.371
6, 3, 1, 1	7.244	18, 18, 18, 17	11.822	2, 2, 2, 2	73.939
15, 14, 2, 2	-7.472	6, 6, 1, 1	-11.839	1, 1, 1, 1	75.496
15, 15, 2, 2	-7.786	14, 14, 2, 2	-12.591		

Примечание. Силовые постоянные даны в порядке возрастания с ограничениями $|K_{ijnm}| > 5.0$ аДж аем⁻² Å⁻⁴.

Таблица 4. Спектроскопические константы ангармоничности (x_{ij} , см⁻¹) пиридазина, вычисленные методом B3LYP/6-31G(d)

-24.3	-25.0	-0.3	-0.5	0.0	-5.4	-1.0	-0.2	-0.3	-5.6	-3.0	-0.7	0.1	-3.0	-4.2
0.0	-75.0	-49.2	-3.0	-2.9	-1.2	-3.7	-1.6	-0.4	-25.8	-1.8	4.7	0.0	-1.6	-2.7
-1.0	0.0	-3.4	-5.9	-1.1	-0.1	-6.2	-3.1	-0.1	-50.4	-78.3	-0.6	-3.2	-4.9	-1.8
-1.3	-0.6	-4.5	-0.9	-7.0	-6.7	-8.5	-1.4	-1.3	-2.2	-1.9	-1.8	-1.8	-0.8	-0.6
-1.3	-3.2	-2.3	-3.1	-3.5	-2.3	-3.9	-2.5	-2.4	-5.6	-3.2	-2.5	-4.7	-5.6	-1.7
-0.5	0.0	-1.5	-2.6	-0.3	-0.2	-0.8	-3.0	-3.6	-5.6	-3.8	-5.5	-1.8	-2.4	-1.8
-2.8	-0.9	-1.2	-2.2	-3.0	-1.1	-4.0	-3.8	-0.3	-1.7	-1.3	-2.7	0.0	-0.1	-8.4
-5.8	-10.2	-0.2	-3.6	-1.7	1.2	-1.1	-2.4	0.6	-0.3	0.6	-0.9	-1.4	0.5	2.4
-1.1	-4.3	-3.3	-3.5	-5.6	0.8	-0.6	-0.7	-0.2	-0.8	-3.2	-0.8	-1.2	-0.4	-1.8
-1.5	-0.1	0.1	-1.0	-1.5	-2.1	-2.6	-1.7	-1.5	-0.7	-1.3	-1.1	-2.7	-0.8	-0.8
0.0	-2.1	0.2	-1.1	-0.3	1.2	-0.5	-0.7	-3.6	-0.3	0.3	-1.6	-1.4	-1.3	0.2
-0.3	-0.5	-0.3	-0.9	-0.2	0.0	0.3	-0.4	-0.2	-2.7	-1.1	-0.9	-0.2	-0.8	0.2
0.2	-2.4	1.6	-0.9	-0.9	-2.6	-1.7	-4.8	-4.1	-1.3	0.1	0.2	-0.4	0.2	-0.2
-0.9	0.3	-1.6	-3.6	-1.9	-1.5	-4.0	-4.9	-1.4	-0.3	0.3	0.1	-0.8	-0.1	0.3
0.5	0.5	-0.3	0.0	-0.9	-1.0	-2.4	-0.3	-0.9	-1.1	-0.2	-0.3	0.2	-1.5	0.0
-0.2	0.1	0.0	-1.2	-0.8	-0.4	-1.0	-0.4	0.9	-0.2	-1.6	-1.7	-4.0	-4.9	-2.2
-0.3	0.3	-1.1	-0.6	-0.5	-0.4	-0.5	-3.8	-3.4	-0.7	0.3	0.3	0.6	-1.3	-0.1
0.1	0.0	-0.1	-1.7	-1.2	-2.2	-0.5	-1.3	-1.0	-16.6	-58.4	-1.7	-6.3	-2.5	-2.9
-1.5	-0.4	-17.2	-3.4	-2.0	-4.0	-2.3	-1.4	-0.5	-3.0	-3.8	-6.3	-7.3	-4.2	-1.8
-2.5	-3.7	-2.8	-0.8	-1.1	-2.2	-0.2	-0.8	0.0	-0.7	-0.1	-0.2	-0.2	-1.1	0.3

Примечание. Верхний треугольник матрицы дан построчно. Выделенным шрифтом отмечены диагональные элементы.

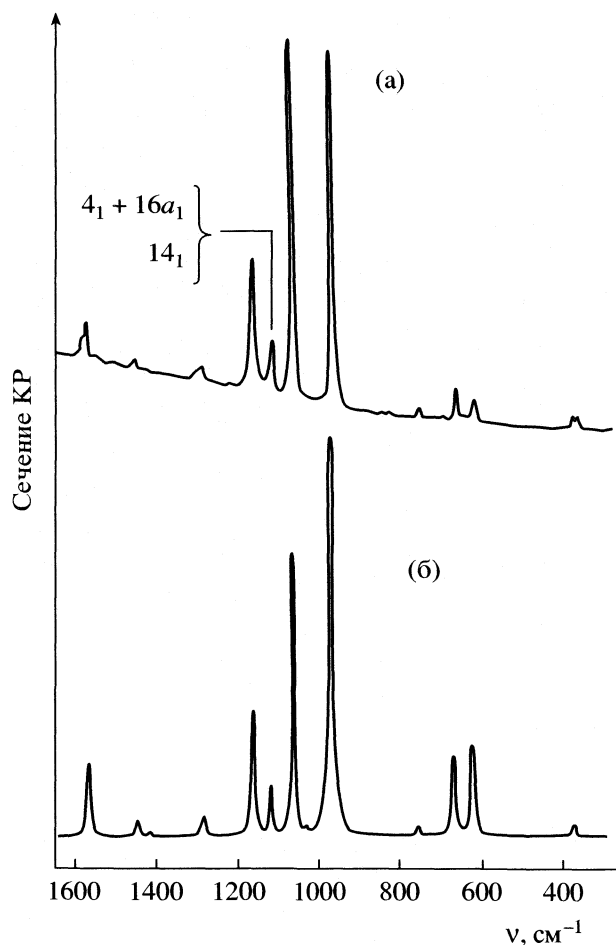


Рис. 4. Экспериментальный (а) и теоретический (б) КР-спектр пиридазина в области 300–1650 см^{-1} . Фигурные скобки означают, что состояния находятся в ферми-резонансе.

этого сильного взаимодействия в теоретическом спектре не должно быть заметно. Однако, как показывает расчет распределения интенсивности в этом блоке взаимодействия, интенсивность возмущенной комбинации $4 + 16a_1$ и основного тона колебания 14 значительно возрастают относительно исходных за счет более слабого взаимодействия этой комбинации и комбинации $11 + 16b$ с основным тоном колебания 15 , которое имеет, согласно расчету, значительную ИК-интенсивность.

Наиболее ярким спектральным проявлением этого сильного взаимодействия является наличие в экспериментальном КР-спектре пиридазина [36] (см. рис. 4) заметной полосы $\nu_{\text{эксп}} = 1119 \text{ см}^{-1}$, которую авторы [27] относят к комбинации $11 + 16b_1$, имеющей резонанс Ферми с основным тоном колебания $9a$. Как видно из блока (9), взаимодействие состояний $9a$ и $11 + 16b_1$ является значительно более слабым, чем 14 и $11 + 16b_1$ или 14 и $4 + 16a_1$. Расчет распределения КР-интенсивности между состояниями, присутствующими в (9), показал,

что наибольшую интенсивность из возмущенных составных тонов имеет комбинация $4 + 16a_1$ ($\nu_{\text{теор}} = 1117 \text{ см}^{-1}$). На основании этого, полосу $\nu_{\text{эксп}} = 1119 \text{ см}^{-1}$ в КР-спектре пиридазина мы интерпретируем как возмущенную комбинацию $4 + 16a_1$ типа симметрии A_1 .

Таким образом, с использованием метода B3LYP/6-31G(d) вычислены кубические и квартичные силовые постоянные молекулы пиридазина. Выполнен анализ 77 резонансов Ферми и 57 резонансов Дарлинг–Деннисона. Дана количественная оценка резонансам Ферми, которые имеют заметное проявление в ИК- и КР-спектрах. На основании проведенного расчета предложена теоретическая интерпретация для 24 экспериментально наблюдаемых колебательных полос в ИК-спектре, относящихся к обертонам и комбинациям. Предложена методика получения значений невозмущенных колебательных частот для основных тонов, которые в комбинации с теоретическими константами ангармоничности обеспечивают высокую точность предсказания обертоновых спектров. Проведено моделирование колебательных ИК- и КР-спектров пиридазина с учетом ангармонических резонансов и их сравнение с экспериментальными спектрами. Дано теоретическое обоснование метода линейного масштабирования частот.

Дополнительные данные (таблица полной интерпретации колебательного ИК-спектра, кубические и квартичные силовые постоянные, ангармонические постоянные в разложении потенциальной энергии по Нильсену, полная матрица взаимодействий, константы колебательно-вращательного взаимодействия, термодинамические функции) могут быть получены у авторов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ “Ведущие научные школы” (код проекта № НШ-25.2003.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baker J., Jarzecki A.A., Pulay P. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 8. P. 1412.
2. Панченко Ю.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 4. С. 800.
3. Панченко Ю.Н., Абраменков А.В. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 6. С. 1062.
4. Recent Advances in Density Functional Methods. / Ed. by D.P. Chong. World Scientific, Singapore. 1995.
5. Kozłowski P.M., Jarzecki A.A., Pulay P. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 17. P. 7007.
6. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 24. P. 7037.
7. Panchenko Yu.N. // J. Mol. Struct. 2001. V. 567–568. P. 217.
8. Березин К.В. // Оптика и спектр. 2003. Т. 94. № 3. С. 394.

9. Yoshida H., Ehara A., Matsuura H. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 325. № 4. P. 477.
10. Yoshida H., Takeda K., Okamura J. et al. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 14. P. 3580.
11. Березин К.В., Нечаев В.В., Кривохижина Т.В. // Оптика и спектр. 2003. Т. 94. № 3. С. 398.
12. Martin J., François J.P., Gijbels R. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 10. P. 7633.
13. Romanowski H., Bowman J.M., Harding L.B. // Ibid. 1985. V. 82. № 9. P. 4155.
14. Amos R.D., Handy N.C., Green W.H. et al. // Ibid. 1991. V. 95. № 11. P. 8323.
15. Kochikov I.V., Tarasov Yu.I., Spiridonov V.P. et al. // J. Mol. Struct. 2001. V. 567. P. 29.
16. Panchenko Yu.N., Sipachev V.A., Civin S.J. et al. // J. Mol. Struct. 2001. V. 567–568. P. 211.
17. Willetts A., Handy N.C., Green W.H., Jayatilaka D. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 14. P. 5608.
18. Bartlett R.J., Cole S.J., Purvis G.D. et al. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 11. P. 6579.
19. Martin J.M.L., Lee J.L., Taylor P.R. // Ibid. 1992. V. 97. № 11. P. 8361.
20. Martin J.M.L. // Ibid. 1998. V. 108. № 7. P. 2791.
21. Bendazzoli G.L., Cazzoli G., Esposito C.D. et al. // Ibid. 1986. V. 84. № 10. P. 5351.
22. Willetts A., Handy N.C. // Spectrochim. Acta. A. 1997. V. 53. № 8. P. 1169.
23. Miani A., Cane E., Palmieri P., Trombetti A., Handy N.C. // J. Chem. Phys. 2000. V. 111. № 1. P. 248.
24. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
25. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд-во Иностран. Лит., 1949. 648 с.
26. Stein S.E. "Infrared Spectra" in NIST Chemistry Web-Book, NIST Standard Reference Database Number 69 / Eds. by P.J. Linstrom and W.G. Mallard, March 2003, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
27. Stidham H.D., Tucci J.V. // Spectrochim. Acta. A. 1967. V. 23. № 8. P. 2233.
28. Innes K.K., Ross I.G., Moomaw W.R. // J. Mol. Spectr. 1988. V. 132. № 2. P. 492.
29. Ozono Y., Nibu Y., Shimada H., Shimada R. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1986. V. 59. № 10. P. 2997.
30. Де Марэ Ж.Р., Панченко Ю.Н., Абраменков А.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 4. С. 777.
31. Cradock S., Purves C., Rankin D.W.H. // J. Mol. Struct. 1990. V. 220. P. 193.
32. Wilson E.B. // Phys. Rev. 1934. V. 45. № 10. P. 706.
33. Palafox M.A. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 51. P. 11366.
34. Березин К.В., Нечаев В.В. // Журн. прикл. спектр. 2002. Т. 69. № 6. С. 699.
35. Березин К.В., Нечаев В.В. // Химия природ. соединений. 2004. Т. 39. № 6. С. 540.
36. Takahashi M., Niwa M., Ito M. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 1. P. 11.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

РОЛЬ ГИДРОФОБНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В АДсорбЦИИ ЖЕЛЧНЫХ КИСЛОТ НА КРЕМНЕЗЕМАХ

© 2005 г. Л. А. Белякова, А. М. Варварин, Л. Н. Бесараб, Н. Н. Власова, Л. П. Головкова

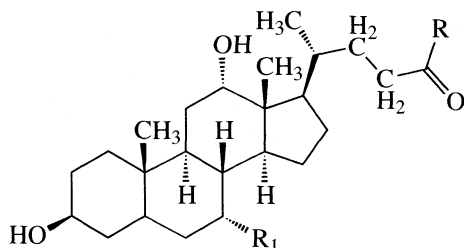
Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

Поступила в редакцию 26.01.2004 г.

Изучена адсорбция дезоксихолевой и таурохолевой кислот на поверхности кремнезёмов, модифицированных в различной степени бычьим сывороточным альбумином или триметилсилильными группами. Установлен определяющий вклад гидрофобных взаимодействий в суммарную адсорбцию желчных кислот для гидрофильно-гидрофобных кремнезёмов.

Желчные кислоты (ЖК) – основной продукт распада холестерина в живых организмах. Для регулирования их содержания в настоящее время используются полимерные смолы, содержащие в своей структуре четвертичные аммониевые группы [1, 2]. Однако эффективность таких сорбентов-секвестрантов невысока вследствие медленного достижения адсорбционного равновесия и низкой прочности образующихся адсорбционных комплексов [3, 4]. Известно применение кремнезёмных адсорбентов в медицине, например, для снятия интоксикации различной этиологии [5]. Нами была изучена адсорбция ЖК из водных растворов на поверхности высокодисперсных гидроксидированных и функциональных кремнезёмов [6–9]. Химическое модифицирование поверхности кремнезёма различными азотсодержащими органическими модификаторами приводит к увеличению адсорбции ЖК и расширению pH-интервала сорбции. Было замечено также, что повышение гидрофобности поверхности функциональных кремнезёмов способствует увеличению адсорбционной способности по отношению к желчным кислотам [7, 8].

Для выяснения вклада гидрофобных взаимодействий в адсорбцию желчных кислот



нами была изучена адсорбция дезоксихолевой и таурохолевой кислот (табл. 1) на поверхности кремнезёмов, в различной степени модифицированных бычьим сывороточным альбумином (адсорбционное модифицирование) и гексаметилдисульфатом (химическое модифицирование).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного кремнезёма использовали высокодисперсный диоксид кремния – аэросил А-300 с удельной поверхностью 300 м²/г, рассчитанной из экспериментальных данных по адсорбции метанола при 25°C в вакуумной установке с пружинными кварцевыми весами Мак-Бена–Бакра [10]. Аэросил предварительно вакуумировали при 200°C и давлении 1×10^{-4} мм рт. ст. в течение 6 ч. Посадочную площадку молекулы метанола принимали равной 25 Å² [11, 12]. Адсорбцию паров воды на гидрофобно-гидрофильных кремнезёмах также изучали в вакуумной адсорбционной установке (чувствительность спиралей 0.45–0.55 мм/мг).

Гексаметилдисульфат (ГМДС), бычий сывороточный альбумин (БСА, $M = 66\,500$), дезоксихолевую и таурохолевую кислоты использовали без дополнительной очистки. Кремнезёмы, модифицированные бычьим сывороточным альбумином, получали путем адсорбции БСА из водных растворов с различной концентрацией белка при pH 5. Концентрацию альбумина измеряли спектрофотометрически при длине волны поглощения белка (280 нм) или после проведения биуретовой реакции [13].

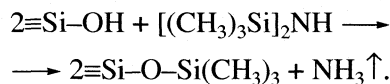
Гидрофильно-гидрофобные кремнезёмы (ГГК) получали в вакуумируемом кварцевом реакторе путем взаимодействия свободных силанольных групп аэросила, откачанного при 400°C в течение

Таблица 1. Значения константы распределения между *n*-октанолом и водой ($\lg P_{o/w}$) и константы кислотной диссоциации (pK_a)

Кислота	R	R ₁	$\lg P_{o/w}$	pK_a
Дезоксихолевая	ОН	Н	4.34–4.20	5.6
Таурохолевая	NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ H	ОН	2.06–1.56	2.8

Примечание. Значения $\lg P_{o/w}$ взяты из базы данных Chem-Draw.

2 ч, с насыщенными парами гексаметилдисилазана при 50°C с последующим термовакуумированием избытка ГМДС и аммиака, выделяющегося в ходе химической реакции [14]:



Степень участия гидроксильных групп в реакции с ГМДС находили по формуле: $[(D_0 - D)/D_0] \times 100$, где D_0 и D – оптические плотности полосы поглощения свободных OH-групп (3750 см^{-1}) в ИК-спектре аэросила до и после реакции с гексаметилдисилазаном соответственно. Краевой угол смачивания θ поверхности исходного и модифицированных кремнезёмов определяли по воде и глицерину методом покоящейся капли. Точность метода ± 1 град [15].

Адсорбцию ЖК осуществляли из водных растворов с концентрацией 1×10^{-4} моль/л, что на 1–2 порядка меньше критической концентрации мицеллообразования; навеска кремнезёма 0.05 г, объем раствора ЖК 10 мл. Необходимое значение pH в интервале от 2 до 8 устанавливали прибавлением концентрированного раствора кислоты (или щелочи). Концентрации исходных и равновесных растворов ЖК в виде продуктов реакции с серной кислотой определяли спектрофотометрически при длине волны 386–387 нм [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами была исследована адсорбция БСА на поверхности высокодисперсного кремнезёма. Оказалось, что наибольшее количество БСА адсорбируется из водных растворов при pH ~ 4.8–5.0, что соответствует точке нулевого заряда альбумина [17], поэтому кремнезёмы с различным содержанием белка были получены путем адсорбции БСА из водных растворов с pH 5. В растворах с нейтральным pH молекула альбумина представляет собой компактную глобулу – эллипсоид вращения с осями 14.0–14.7 и 3.7–4.2 нм [18]. Площадь проекции эллипсоида равна $s = \pi ab$, где a и b – половины длинной и короткой осей соответственно. Таким образом, площадь проекции компактной молекулы БСА составляет 41–49 нм². В табл. 2 представлены краевые углы смачивания для кремнезёмов, адсорбционно модифицированных альбумином, и рассчитанные величины покрытия поверхности кремнезёма белком. При условии, что конформация белковой молекулы не изменяется в результате адсорбции [19], поверхность аэросила А-300 покрыта монослоем БСА только при содержании альбумина 600–700 мг/г SiO₂.

Было установлено, что небольшое количество БСА (~10 %) переходит в раствор при pH 2–3, а в интервале pH 3–8 альбумин практически не десорбируется с поверхности кремнезёмов. Величи-

Таблица 2. Характеристики кремнезёмов, адсорбционно модифицированных бычьим сывороточным альбумином

c	s , нм ²	α , %	θ , град
0	0	0	0
200	165	28	12
400	83	54	18
600	55	82	50
700	47	96	–

Обозначения: c – содержание адсорбированного БСА, мг/г SiO₂; s – площадь поверхности кремнезёма, приходящаяся на одну молекулу адсорбированного БСА; α – степень покрытия поверхности кремнезёма БСА; θ – краевой угол смачивания (по глицерину) поверхности кремнезёма, модифицированного БСА.

Таблица 3. Основные характеристики гидрофильно-гидрофобных кремнезёмов (ГТК)

c' , ммоль/г	β , %	α' , %	θ' , град	a_w , ммоль/г
0	0	0	25	13.4
0.15	16	13	31	1.44
0.18	20	15	72	1.38
0.35	37	30	90	0.79
0.59	63	50	98	0.80
0.94	100	79	95	0.55

Обозначения: c' – концентрация привитых триметилсилильных групп в ГТК; β – степень замещения OH-групп триметилсилильными; α' – степень покрытия поверхности ГТК триметилсилильными группами; θ' – краевой угол смачивания θ (по воде) поверхности ГТК; a_w – адсорбция воды на поверхности ГТК при $p/p_s = 1$.

ны краевых углов смачивания увеличиваются с повышением содержания адсорбированного альбумина, что свидетельствует об уменьшении гидрофильности поверхности кремнезёмов, модифицированных БСА, по сравнению с исходным гидроксидированным аэросилом (табл. 2). Однако величины краевых углов смачивания, а также невозможность их измерения по воде, служат доказательством все еще высокой степени гидрофильности поверхности кремнезёмов, модифицированных БСА. В то же время модифицирование поверхности кремнезёма триметилсилильными группами приводит к существенному увеличению гидрофобности его поверхности: с увеличением степени замещения свободных OH-групп органосилильными радикалами увеличивается краевой

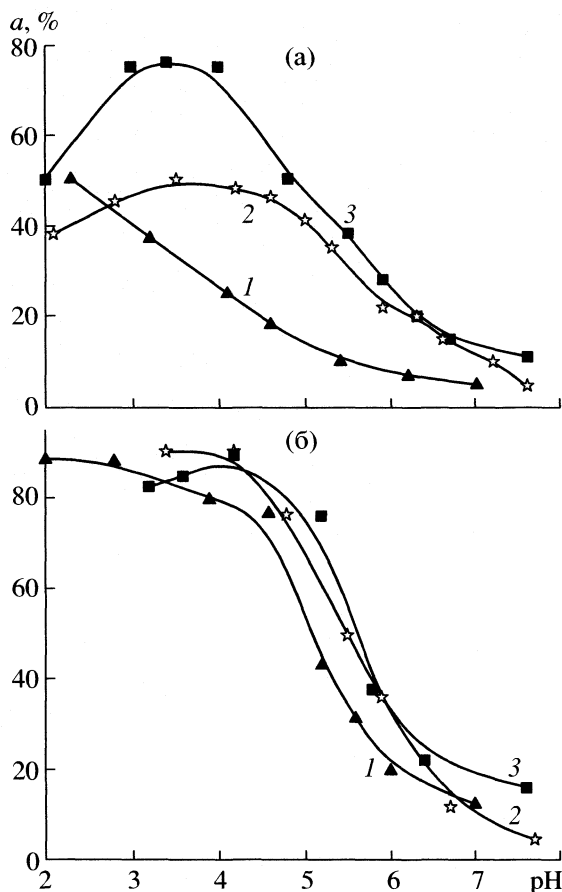


Рис. 1. Адсорбция таурохолевой (а) и дезоксихолевой (б) кислот на поверхности кремнезема, модифицированных бычьим сывороточным альбумином, в зависимости от pH раствора. Степень покрытия поверхности БСА: 28 (1), 54 (2) и 96% (3).

угол смачивания и уменьшается сродство поверхности модифицированных кремнезема к воде (табл. 3).

Модифицирование поверхности кремнезема альбумином приводит к увеличению адсорбции желчных кислот по сравнению с исходным кремнеземом (рис. 1). Дезоксихолевая кислота поглощается в большей степени, чем таурохолевая. Кроме того, с увеличением содержания БСА в поверхностном слое кремнезема также повышается адсорбция желчных кислот, причем для таурохолевой кислоты эта зависимость выражена более явно. Наибольшая адсорбция дезоксихолевой кислоты (~90% от общей концентрации ЖК в растворе) наблюдается в интервале pH 3–5. Максимальная адсорбция таурохолевой кислоты (50–80% в зависимости от количества адсорбированного альбумина) при pH 3.5 примерно соответствует области существования положительно заряженных молекул БСА и анионов таурохолевой кислоты. При pH ~ 7 адсорбция изученных желчных кислот на кремнеземах, модифицированных аль-

бумином, незначительна (рис. 1). Это можно объяснить взаимным отталкиванием анионов желчных кислот и отрицательно заряженной поверхности кремнезема. Форма кривых зависимости адсорбции ЖК от pH для кремнезема, модифицированных БСА, сходна с аналогичными зависимостями для кремнезема с функциональными группами, способными к протонированию в кислых средах, например, аминопропильными или имидазолильными группами [7].

Следовательно, в случае кремнезема, модифицированных БСА, основным вкладом в адсорбцию ЖК так же, как и для функциональных кремнезема с основными группами, является электростатическое притяжение анионов желчных кислот и поверхности кремнезема, несущей положительный заряд. При pH > 5 наблюдается отталкивание одноименно заряженных анионов ЖК и поверхности кремнезема, модифицированной альбумином (рис. 1). Вместе с тем, с позиций определяющего вклада электростатических взаимодействий в адсорбцию желчных кислот в системе БСА–кремнезем–желчная кислота таурохолевая кислота как более сильная (табл. 1) должна была бы адсорбироваться лучше, чем дезоксихолевая кислота. Обратный порядок адсорбции ЖК может свидетельствовать о том, что более высокая адсорбция гидрофобной дезоксихолевой кислоты – следствие уменьшения гидрофильности поверхности кремнезема в результате адсорбционного модифицирования альбумином (табл. 2).

В случае кремнезема, химически модифицированных триметилсилильными группами, форма кривых зависимости адсорбции желчных кислот от pH иная (рис. 2), чем для кремнезема, модифицированных БСА: величина адсорбции ЖК остается неизменной в широком интервале pH. Для всех изученных ГГК с разной степенью гидрофобности поверхности наблюдается более высокая адсорбция дезоксихолевой кислоты по сравнению с таурохолевой, что коррелирует с константами распределения $\lg P_{o/w}$ (табл. 1), характеризующими гидрофобные свойства молекул. При высоких pH наблюдается уменьшение адсорбции ЖК, которое становится существенным в случае ГГК с большой концентрацией гидроксильных групп, что вызвано взаимным электростатическим отталкиванием анионов ЖК и отрицательно заряженной поверхности кремнезема.

Для кремнезема, у которого силанольные группы полностью замещены триметилсилильными, не наблюдается снижения адсорбции ЖК. Это свидетельствует о независимости механизма адсорбционного взаимодействия при переходе ЖК из молекулярной в ионную форму (дезоксихолевая кислота полностью ионизирована при pH > 6, а таурохолевая, как более сильная – при pH > 3) и существенном вкладе гидрофобных взаимодейст-

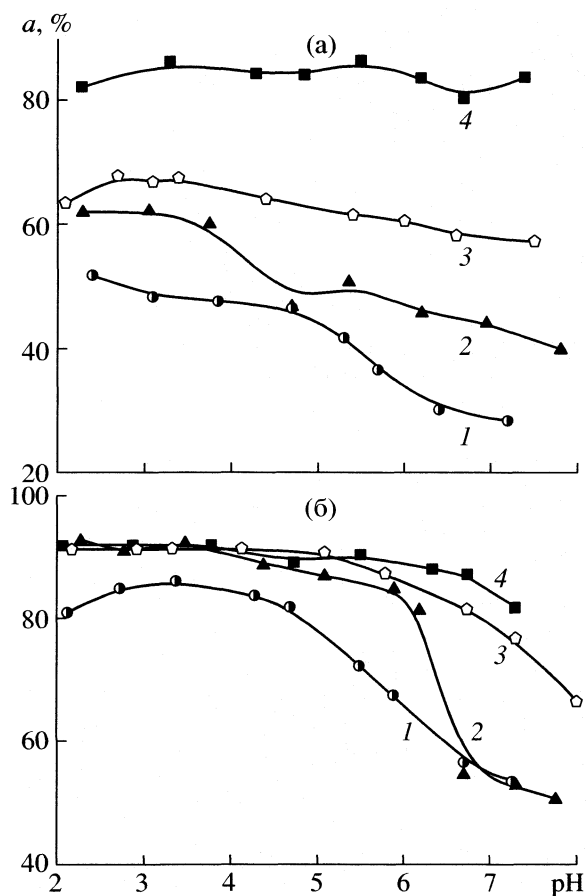


Рис. 2. Зависимости адсорбции таурохолевой (а) и дезоксихолевой (б) кислот на поверхности кремнезёмов, модифицированных триметилсилильными группами, в зависимости от pH раствора. Степень замещения силанольных групп триметилсилильными: 20 (1), 37 (2), 63 (3) и 100% (4).

вий в адсорбцию ЖК. Кремнезёмы, модифицированные триметилсилильными группами, имеют более высокую адсорбционную способность по отношению к ЖК, чем кремнезёмы, модифицированные в той же степени БСА (рис. 3, табл. 2 и 3).

Таким образом, гидрофильно-гидрофобные кремнезёмы в отличие от гидроксидированного кремнезёма и кремнезёмов, модифицированных БСА, адсорбируют ЖК в большей степени в широком диапазоне pH. Вклад гидрофобных взаимодействий в суммарную адсорбцию ЖК на гидрофильно-гидрофобных поверхностях является преимущественным по сравнению с образованием адсорбционных комплексов между молекулами и ионами ЖК и силанольными группами [6] поверхности ГГК. Подтверждением этому служит симбатная зависимость адсорбции таурохолевой кислоты от степени гидрофобности поверхности ГГК (рис. 2а). В случае кремнезёмов, модифицированных БСА, отчетливо прослеживается определяющая роль в адсорбции электро-

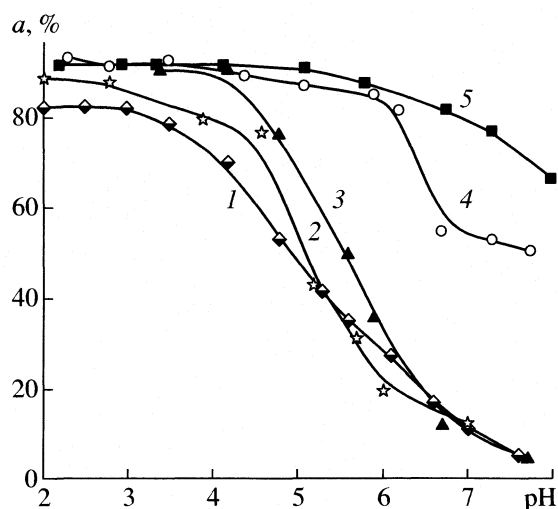


Рис. 3. Адсорбция дезоксихолевой кислоты на поверхности гидроксидированного кремнезёма (1), а также кремнезёмов, модифицированных альбумином со степенью покрытия 28 (2) и 54% (3) и триметилсилильными группами со степенью покрытия 30 (4) и 50% (5).

статических взаимодействий между поверхностью кремнезёма и ЖК. Адсорбционное модифицирование кремнезёма альбумином не приводит к гидрофобизации его поверхности (табл. 2).

Контакт гидроксидированного кремнезёма с биологическими жидкостями приводит к значительной адсорбции белковых и порфириновых молекул [5], что сопровождается не только изменением строения поверхностного слоя, но и увеличением гидрофобности кремнезёма [9]. Полученные в настоящей работе результаты позволяют прогнозировать изменение адсорбционной способности гидроксидированного кремнезёма по отношению к желчным кислотам, присутствующим в биологических жидкостях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ast M., Frishman W.H. // J. Clin. Invest. 1990. V. 30. № 1. P. 99.
2. Hunninghake D.B. // J. Drug Dev. (Suppl.). 1990. V. 3. № 3. P. 205.
3. Jones W.H., Bates T.R. // J. Pharm. Sci. 1969. V. 58. № 2. P. 179.
4. Benson G.M., Haynes G., Blanchard S., Ellis D. // Ibid. 1993. V. 82. № 1. P. 80.
5. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. Киев: Наук. думка, 2003. 415 с.
6. Власова Н.Н., Беякова Л.А., Головкова Л.П. и др. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 902.
7. Belyakova L.A., Vlasova N.N., Golovkova L.P. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2003. V. 258. № 1. P. 1.

8. *Белякова Л.О., Варварін А.М., Роїк Н.В.* // *Хімія, фізика і технологія поверхні*. 2003. Вип. 9. С. 115.
9. *Белякова Л.А., Власова Н.Н., Головкова Л.П. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2004. Т. 78. № 6. С. 1104.
10. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева, В.П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. 447 с.
11. *Карнаухов А.П.* // *Кинетика и катализ*. 1962. Т. 3. № 4. С. 583.
12. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
13. *Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К.* Справочник биохимика. М.: Мир, 1991. 544 с.
14. *Тертых В.А., Белякова Л.А.* Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев: Наук. думка, 1991. 264 с.
15. *Adamson A.W.* Physical Chemistry of Surfaces. N.Y.: Wiley, 1976. 550 p.
16. *Рупатти П.О., Попова Р.А., Каган Т.Б., Бехтерева З.А.* // *Вопросы мед. химии*. 1969. Т. 15. № 5. С. 630.
17. *Тарасевич Ю.И., Смирнова В.А., Монахова Л.И.* // *Коллоид. журн.* 1978. Т. 40. № 6. С. 1214.
18. *Ландау М.А.* Механизмы действия биологически активных веществ. М.: Наука, 1980. 254 с.
19. *Giacomelli C.E., Norde W.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 233. № 2. P. 234.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 536.658.2+547.458.81

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ДЕЗИНТЕГРАЦИИ НА ТЕПЛОТЫ СОЛЬВАТАЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ВОДЫ С СУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

© 2005 г. А. Н. Прусов, М. В. Радугин, Т. Н. Лебедева, А. Г. Захаров

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: anp@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 18.02.2004 г.

Определены теплоты взаимодействия воды с образцами сульфитной целлюлозы, подвергнутой механической (на установке ударно-отражательного принципа действия и экструдере) и химической дезинтеграции (гидролиз азотной кислотой). Рассчитаны теплоты сольватационных взаимодействий воды с образцами сульфитной целлюлозы после дезинтегрирования.

Процессы химической и физико-химической переработки целлюлозы протекают с участием жидкостей (растворителей). Даже твердофазные химические реакции переработки целлюлозы в ее эфиры осуществляются при наличии небольших количеств жидкости. Реакционная способность гидроксильных групп при проведении реакций в твердой фазе определяется термодинамическими и, в значительной степени, кинетическими факторами, т.е. равновесной гибкостью молекулярной цепи и ее сегментальной подвижностью в твердой фазе. Все данные характеристики зависят от молекулярной, надмолекулярной и морфологической структуры целлюлозы. При этом надмолекулярная неоднородность целлюлозы определяется наличием в ней аморфной и кристаллической фаз.

Большое влияние на равновесную гибкость молекулярной цепи и ее сегментальную подвижность (как в твердой фазе, так и в растворе) оказывают процессы сольватации. В отличие от теплот адсорбции растворителей в тепловые эффекты сольватации поверхности входит теплота, обусловленная изменением структуры растворителя в поверхностном слое конечной толщины. Для сравнения термодинамических характеристик сольватационных взаимодействий поверхности целлюлозы, подвергнутой механической или химической дезинтеграции, теплоту сольватации необходимо относить либо к поверхностной концентрации активных центров, либо к количеству молей растворителя, координированного единицей поверхности или единицей массы твердого тела.

Тепловые эффекты сольватации непосредственно связаны с теплотами смачивания твердых адсорбентов, по величине которых можно судить о количестве свободных гидроксильных групп, определяющих гидрофильность целлюлозы и способность к образованию многих химических со-

единений. Однако при этом необходимо помнить, что в тепловой эффект смачивания (кроме сольватации – экзоэффект) входит теплота набухания (эндоэффект), связанная в первую очередь с изменением межмолекулярных взаимодействий между макромолекулами (надмолекулярными образованиями) полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термохимическим методом на жидкостном калориметре с изотермической оболочкой определяли теплоты смачивания водой сульфитной целлюлозы, подвергнутой механической и химической обработке, рассчитывали тепловые эффекты сольватации. Образцы сульфитной целлюлозы (ТУ 5411–003–0025 3497–94) подвергали механической дезинтеграции на установке ударно-отражательного принципа действия и экструдере. Химическая дезинтеграция заключалась в гидролизе исходной целлюлозы в течение 2 ч при 92°C в растворе разбавленной (10%) азотной кислоты. Целлюлозу, полученную методом химической дезинтеграции, в дальнейшем будем называть микрокристаллической (МКЦ). Характеристики изучаемых образцов целлюлозы представлены в таблице. Численные значения теплот смачивания находили как средние в серии 4–6 опытов. Точность полученных величин тепловых эффектов смачивания находится в пределах 1–1.5%. Все опыты проводили при 298 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Авторы [1] установили, что при связывании 1 г воды поверхностью хлопковой и древесной целлюлозы, прошедшей различные стадии обработки, в процессе смачивания выделяется одинаковое количество теплоты – 330 ± 5 Дж. Такую ве-

Теплоты смачивания ($Q_{\text{см}}$, Дж/г) и теплоты сольватационных взаимодействий ($-\Delta_{\text{sol}}H$, кДж/моль) воды с сульфитной целлюлозой при 298 К

Целлюлоза	c_1 , %	c_2 , %	α	β , %	c_w , %	n_s	$Q_{\text{см}}$	$-\Delta_{\text{sol}}H$
Сульфитная [1]	92.9	0.35	—	—	17.3	1.55	57.7	3.9
Порошковая (после экструдера)	91.0	0.16	650	58	19.4	1.75	64.4	3.4
Порошковая (после ударного воздействия)	91.5	0.15	780	56	20.3	1.83	67.1	3.2
Фракции МКЦ:								
$r < 63$ мкм		0.06	350	71	13.6	1.23	44.9	4.8
$r < 160$ мкм		0.06	350	71	14.1	1.27	46.4	4.7
$r < 250$ мкм		0.06	350	71	14.4	1.30	47.5	4.3

Обозначения: c_1 и c_2 – содержание α -целлюлозы и золы соответственно, α – степень полимеризации, β – степень кристалличности, c_w – количество связанной воды, n_s – число молей воды на моль глюкозидных колец.

личину, а именно 332 ± 5 Дж, мы получили при смачивании сульфитной целлюлозы, активированной в экструдере. При этом количество связанной воды (19.4%) было определено масс-спектрометрическим методом [2, 3]. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что и в процессе смачивания дезинтегрированной целлюлозы выделяется ~ 330 Дж при связывании 1 г воды. В связи с этим количество воды, связанной МКЦ и целлюлозой, обработанной на установке ударно-отражательного принципа действия, определяли, используя теплоту смачивания целлюлозы (330 Дж/г воды).

В таблице приведены данные по тепловым эффектам смачивания сульфитной целлюлозы. Теплоты сольватационных взаимодействий воды с целлюлозой рассчитаны из теплот смачивания с учетом числа молей связанной воды (n_s):

$$n_s = Q_{\text{см}} M_{\text{зв}} / 330 M_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (1)$$

где $Q_{\text{см}}$ – теплота смачивания, Дж/г целлюлозы; $M_{\text{зв}}$ – молекулярная масса глюкозидного звена целлюлозы; $M_{\text{H}_2\text{O}}$ – молекулярная масса воды. Из (1) легко находится теплота сольватации:

$$-\Delta_{\text{sol}}H = 330 M_{\text{H}_2\text{O}} / n_s.$$

Точность рассчитанных таким образом величин $\Delta_{\text{sol}}H$ находится в пределах 4%.

Наблюдаемые изменения в теплотах смачивания образцов целлюлозы не коррелируют с изменениями приведенных параметров (содержание α -целлюлозы, степень полимеризации). Кроме того, данные таблицы свидетельствуют о том, что теплоты сольватационных взаимодействий целлюлозы с водой зависят от способа дезинтегрирования. При этом обращает на себя внимание тот факт, что с уменьшением числа молей воды, связанных одним молекул глюкозидных звеньев, возрастает тепловой эффект сольватационного взаимодействия. В то же время структурные измене-

ния, происходящие в целлюлозе в результате ее дезинтегрирования, должны приводить к изменению адсорбционной способности полимера.

Для определения сорбционной способности исследуемых образцов целлюлозы нами были получены изотермы адсорбции красителя конго красного на целлюлозе исходной и микрокристаллической, а также на целлюлозе, дезинтегрированной на ударно-отражательной механической установке и экструдере. Изотермы адсорбции были описаны уравнением теории объемного заполнения микропор, которое связывает значения равновесной сорбции и параметр n , характеризующий микропористость сорбента (уравнение Дубинина–Астахова [4]):

$$\ln c_{\text{ц}} = \ln c_{\infty} - (RT/E)^n (\ln c_s/c_p)^n,$$

где E – характеристическая энергия адсорбции, c_s – растворимость красителя, c_p и $c_{\text{ц}}$ – равновесные концентрации красителя в объемной и адсорбционной фазах соответственно, c_{∞} – предельная концентрация красителя в адсорбционной фазе, n – целое число, преимущественно 1, 2 и 3.

Установлено, что показатель степени $n = 1$ при адсорбции красителя на исходной и дезинтегрированной на ударно-отражательной установке целлюлозе. При этом наблюдается незначительное увеличение предельной сорбции красителя c_{∞} от 0.023 ± 0.001 до 0.026 ± 0.001 моль/кг целлюлозы и характеристической энергии адсорбции от 4.0 ± 0.2 до 4.4 ± 0.2 кДж/моль. При переходе к порошковой целлюлозе, дезинтегрированной на экструдере и химическим способом (МКЦ), показатель степени n возрастает до 2, а величина E до 10.9 ± 0.5 и 10.3 ± 0.5 кДж/моль соответственно. Поскольку значение n характеризует микропористую структуру адсорбента, то, очевидно, что процесс получения порошковой целлюлозы (экструдер) и МКЦ способствует развитию микропористости целлюлозы и увеличению ее внутренней поверхности.

Отличие порошковой целлюлозы, дезинтегрированной в экструдере, от порошковой целлюлозы, дезинтегрированной на ударно-отражательной установке, заключается в том, что она подвергается комбинированному воздействию (одновременное действие сжимающего давления и сдвиговых усилий) [5, 6]. В процессе обработки в целлюлозе возникают поля напряжений, происходят накопление и диссипация энергии. Релаксация полей напряжений при этом может протекать по нескольким различным каналам. Во-первых, энергия поля напряжений может преобразовываться в теплоту; выделяющееся тепло будет инициировать процесс термодеструкции целлюлозы. Во-вторых, по достижении полем напряжения некоторого критического значения, достаточного для зарождения магистральной трещины, релаксация может приводить к образованию новой поверхности, т.е. разрушению отдельных волокон целлюлозы и образца в целом. В-третьих, релаксация поля напряжений может происходить через пластическую деформацию. При этом основной механизм реализации пластической деформации – рождение, миграция и аннигиляция дефектов структуры.

Миграция заряженных дефектов структуры может приводить к возникновению электрических полей в объеме образца целлюлозы и на его поверхности. Одним из возможных последствий миграции и аннигиляции дефектов структуры в целлюлозе будет, по-видимому, активное порообразование. Активное порообразование приведет к повышению сорбционной способности целлюлозы и ее активности. Кроме того, развитие микропористости целлюлозы в результате совместного воздействия давления и сдвига свидетельствует об изменении структурного морфологического уровня полимера (пространственная упаковка макрофибрилл, наличие слоев роста, микро- и макропор). Это обстоятельство способствует тому, что развиваемое в полимере давление набухания достаточно для преодоления силы сцепления между частицами в структуре целлюлозы. В результате разрушения структуры оставшиеся фрагменты целлюлозы становятся более доступными для действия реагентов, т.е. должна повыситься реакционная способность полимера.

Реакционная способность к вискозообразованию определялась методом эмульсионного ксантогенирования целлюлозы различным количеством сероуглерода (c_{CS_2}) при определенном содержании гидроксида натрия (c_{NaOH}). Чем выше реакционная способность целлюлозы, тем меньше сероуглерода требуется для получения фильтрующейся вискозы. В то же время вискоза считается фильтрующейся, если время замедления фильтрации не превышает 250 с (ГОСТ 9003–75). В качестве показателя реакционной способности

использовались отношение c_{CS_2}/c_{NaOH} и время фильтрации вискозы. Действительно, как было установлено, реакционная способность к вискозообразованию экструдерной целлюлозы и МКЦ значительно выше, чем целлюлозы, дезинтегрированной на ударно-отражательной установке, и исходной листовой – указанные величины равны 40/11 и 26с, 40/11 и 3с, 80/11 и 198с, 90/11 и 201с соответственно.

Кроме этого, как показали исследования, при обработке раствором гидроксида натрия (18%) дезинтегрированного экструдером полимера получалось ~100% щелочной целлюлозы в отличие от случая дезинтегрированной на ударно-отражательной установке (~65%). Данное обстоятельство способствует повышению степени использования полимера в процессах эфиробразования.

Увеличение микропористости МКЦ и ее высокая реакционная способность обусловлены, вероятно, увеличением числа дефектных кристаллических образований, связанных между собой слабым межмолекулярным взаимодействием, и уменьшением их размеров. Как показали исследования [7], МКЦ под действием сдвиговых напряжений способна образовывать гелеобразные дисперсии (распад микрокристаллических частиц). Данное предположение подтверждается и высокими значениями теплот сольватации МКЦ, вероятнее всего, обусловленных тем, что эндозффект набухания сравнительно мал (в отличие от других образцов целлюлозы). Кроме того, по-видимому, межмолекулярные взаимодействия между кристаллитами МКЦ невелики, и энергии сольватационного взаимодействия хватает для диспергирования МКЦ до очень малых размеров. В результате при химическом гидролизе возрастают количество, подвижность и доступность гидроксильных групп, что и объясняет высокую реакционную способность МКЦ, несмотря на ее большую степень кристалличности. Следовательно, степень кристалличности не всегда находится в прямой связи с доступностью структуры целлюлозы к проникновению реагентов и ее реакционной способностью.

Таким образом, сорбционная и реакционная способности целлюлозы зависят от способа ее дезинтегрирования. При этом структурные изменения, обуславливающие увеличение реакционной способности целлюлозы, дезинтегрированной механическим методом, отличаются от наблюдаемых для целлюлозы, дезинтегрированной химическим методом. Увеличение микропористости целлюлозы приводит к смене механизма сорбции, а также увеличению реакционной способности целлюлозы (в реакции вискозообразования), несмотря на увеличение степени кристалличности.

Анализ полученных результатов позволил сделать вывод о том, что основной вклад в реакционную способность целлюлозы вносит ее структура,

и, что структурные изменения в полимере, приводящие к одному и тому же эффекту (значительному повышению реакционной способности), могут быть различны и зависят от способа дезинтегрирования целлюлозы. Для целлюлозы, дезинтегрированной в экструдере, в результате совместного воздействия давления и сдвига повышение реакционной способности, возможно, связано с изменением структурного морфологического уровня полимера, обуславливающего развитие микропористой структуры полимера. В случае химического гидролиза структурные изменения, повышающие реакционную способность полимера, очевидно, обусловлены ростом внутренней поверхности МКЦ, увеличением числа дефектных кристаллических образований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-96478-р2003цчр).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думанский А.В., Некряч Е.Ф. // Коллоидн. журн. 1953. Т. 15. № 2. С. 91.
2. Пелипец О.В., Воронова М.И., Прусов А.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 12. С. 2202.
3. Zakharov A.G., Pelipets O.V., Voronova M.I. et al. // J. Molec. Liquids. 2003. V. 103–104. P. 161.
4. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1986. 488 с.
5. Ениколопян Н.С., Фридман М.Л. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 379.
6. Enikolopian N.S. // Makromol. Chem. 1986. Suppl. 8. P. 109.
7. Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е. // Химия древесины. 1984. № 6. С. 23.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 538.971, 539.184.2

РАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ
ИОНОВ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ДИЭЛЕКТРИКА

© 2005 г. Д. И. Жуховицкий

Российская академия наук, Институт высоких температур, Москва

E-mail: dmrzhu@mail.ru

Поступила в редакцию 16.03.2004 г.

На основе решения двумерного стационарного уравнения Шредингера для электрона, взаимодействующего с молекулой и твердым телом, рассмотрены состояния отрицательных молекулярных ионов вблизи плоской поверхности диэлектрика. Решение построено в виде разложения по собственным функциям квадрата орбитального момента. В разложении учтены s -, p -, d -, f - и g -состояния для простейшей формы модельного потенциала взаимодействия электрон–твердое тело. Продемонстрирована быстрая сходимость приближенного решения к точному. Реалистический потенциал взаимодействия электрон–твердое тело построен путем вычисления работы сил изображения. Предсказано наличие равновесных состояний ионов, “левитирующих” вблизи поверхности диэлектрика.

В последние годы интенсивно исследуются процессы образования и распада электроотрицательных молекул и отрицательных молекулярных ионов [1–4]. В ряде исследований отмечалось, что такие их свойства, как энергия связи, время жизни, а также канал распада претерпевают значительные изменения при наличии конденсированной среды [5, 6]. В теоретическом исследовании [7] было показано, что взаимодействие отрицательного иона с неполярной жидкостью приводит к значительному сдвигу порога его фотоионизации.

Системой, наиболее простой для теоретического анализа, является отрицательный молекулярный ион, расположенный в вакууме вблизи плоской поверхности твердого тела. Избыточный электрон в такой системе обладает определенной “самостоятельностью”, и его стационарные состояния могут быть найдены из решения одночастичного уравнения Шредингера для электрона в потенциале, описывающем взаимодействие с молекулой и твердым телом. Наиболее интересна ситуация, когда ион расположен вблизи поверхности конденсированной среды, и сдвиг его энергетических уровней столь значителен, что может привести, например, к диссоциации иона. В этом случае теория возмущений неприменима. Если предполагать, что взаимодействие электрон–молекула описывается радиально-симметричным потенциалом V_p , а потенциал взаимодействия электрон–твердое тело V_s зависит только от расстояния между электроном и поверхностью, суммарный потенциал обладает цилиндрической симметрией.

Таким образом, необходимо решать двумерное уравнение Шредингера для избыточного электрона. В работе [8] впервые была предложена

процедура построения асимптотически точного решения, сводящая задачу к решению бесконечной системы одномерных уравнений, соответствующих вкладам в волновую функцию состояний с различными значениями орбитального момента. Число уравнений может быть ограничено путем введения ограничения на максимальное орбитальное квантовое число $l_{\max}$; решение ограниченной системы уравнений дает приближенное решение задачи. Чем больше $l_{\max}$, тем ближе приближенное решение к точному. В [8] предполагалось, что достаточно ограничиться значением $l_{\max} = 1$, а потенциал V_s моделировался прямоугольной ямой. В этом приближении была продемонстрирована возможность появления равновесных состояний ионов вблизи поверхности, соответствующих минимуму полной энергии системы.

Дальнейшими шагами в решении задачи должны быть: 1) исследование вопроса о влиянии величины $l_{\max}$ на точность решения и 2) проведение расчетов с реалистическим потенциалом V_s . В данной работе первая задача решается путем включения в рассмотрение s -, p -, d -, f - и g -состояний ($l_{\max} = 4$). Для решения второй задачи потенциал V_s моделируется работой сил электростатического изображения. Оказывается, что, как и предполагалось в [8], увеличение $l_{\max}$ не приводит к заметному изменению результата. Для случая взаимодействия с поверхностью твердого диэлектрика расчет с реалистическим потенциалом V_s дает значения, заметно отличающиеся от полученных в модели прямоугольной ямы, однако, он подтверждает качественный вывод [8] о наличии равновесных “левитирующих” состояний иона вблизи поверхности диэлектрика. Результаты реалистического

расчета оказываются слабо чувствительными к величинам параметров, входящих в V_s .

ПОТЕНЦИАЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОН–ДИЭЛЕКТРИК

Рассмотрим стационарное состояние системы, состоящей из двухатомной молекулы с высокой поляризуемостью, находящейся в вакууме вблизи поверхности твердого диэлектрика, и избыточного электрона. Следуя [8], зададим потенциал взаимодействия между электроном и молекулой в виде поляризационного псевдопотенциала: $V_p = -\alpha r^{-4}$ при $r \geq r_c$, $V_p = +\infty$ при $r < r_c$. Здесь α – поляризуемость молекулы, r_c – радиус жесткой отталкивающей сердцевинки псевдопотенциала. Для упрощения формул расстояние измеряется в боровских радиусах a_0 , а энергия – в ридбергах (Ry). Начало системы координат совпадает с центром молекулы, r – длина радиус-вектора электрона, ось z направлена в сторону диэлектрика перпендикулярно его поверхности. При этом $z = r\xi$, $\xi = \cos\theta$, θ – угол между радиус-вектором электрона и осью z . В [8] предполагалось, что твердое тело полностью экранирует взаимодействие между электроном и молекулой: $V_p = 0$ при $z \geq z_0$, где z_0 – расстояние от центра молекулы до поверхности.

В работе [8] потенциал V_s был аппроксимирован прямоугольной потенциальной ямой: $V_s(z) = 0$ при $z < z_0$, $V_s(z) = V_0$ при $z \geq z_0$, где глубина ямы V_0 – параметр модели. Таким образом, потенциальная энергия избыточного электрона $U(r, \xi) = V_p + V_s$ имеет вид

$$U(r, \xi) = \begin{cases} +\infty, & r < r_c, \\ -\alpha r^4, & \xi r_c \leq \xi r < z_0, \\ V_0, & \xi r \geq z_0. \end{cases} \quad (1)$$

Эту простейшую аппроксимацию будем использовать для учета состояний с большими значениями квантового числа l . Очевидно, однако, что для описания взаимодействия электрона с диэлектриком потенциал (1) является слишком грубым, а вопрос о выборе величины V_0 – проблематичным. Так, V_0 , вообще говоря, не соответствует уровню энергии электрона, инжектированного в сплошной диэлектрик.

Для построения реалистического потенциала $V_s(r, \xi)$ используем макроскопический подход, в рамках которого взаимодействие электрон–диэлектрик описывается силой электростатического изображения. Макроскопический подход хорошо оправдывает себя при описании зависимости работы выхода от свойств поверхности, в теории авто-

электронной эмиссии и других явлений. Как известно, на электрон, расположенный на расстоянии x от плоской границы сред 1 и 2 с диэлектрическими проницаемостями ϵ_1 и ϵ_2 соответственно, действует сила

$$F_e(x) = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2\epsilon_1(\epsilon_1 + \epsilon_2)} \frac{1}{x^2}, \quad (2)$$

направленная перпендикулярно границе в сторону среды с большей диэлектрической проницаемостью [9]. Выражение (2) неприменимо при $x \rightarrow 0$, однако, можно считать его справедливым при $x \geq d$, где величина d порядка межатомного расстояния в диэлектрике.

Кроме силы изображения, на границе вакуум–диэлектрик на избыточный электрон действует сила отталкивания благодаря наличию электронов, связанных в молекулах диэлектрика, и действию принципа Паули. В приповерхностном слое толщины d зависимости сил изображения и отталкивания от координаты носят сложный характер, который вряд ли может быть надежно определен. Однако, поскольку d – наименьшая из длин (ее можно считать много меньшей размера области локализации электрона), можно пренебречь толщиной слоя и учесть эффект отталкивания в виде скачка энергии взаимодействия с поверхностью при $x = d$. В условиях данной задачи среда 1 – вакуум ($\epsilon_1 = 1$), а среда 2 – диэлектрик ($\epsilon_2 = \epsilon$). Удобно отсчитывать расстояние до поверхности x от границы приповерхностного слоя: в вакууме $x = z_0 + d - z$, а в диэлектрике $x = z + d - z_0$. Тогда, пренебрегая толщиной слоя, запишем силу в виде

$$F_e(z) = \begin{cases} \frac{\epsilon - 1}{2(\epsilon + 1)} \frac{1}{(z_0 + d - z)^2}, & z < z_0, \\ \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon(\epsilon + 1)} \frac{1}{(z + d - z_0)^2}, & z > z_0. \end{cases} \quad (3)$$

Интегрируя (3) по z от $-\infty$ до $r\xi$ с учетом условия нормировки $V_s(\infty, -1) = 0$, получим

$$V_s(r, \xi) = - \int_{-\infty}^{r\xi} F_e(z) dz = \begin{cases} -\frac{\epsilon - 1}{2(\epsilon + 1)} \frac{1}{z_0 + d - r\xi}, & r\xi < z_0, \\ \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon(\epsilon + 1)} \frac{1}{r\xi + d - z_0} + V_0, & r\xi \geq z_0, \end{cases} \quad (4)$$

где $V_0 \equiv V_s(\infty, 1)$ – уровень энергии электрона, инжектированного в сплошной диэлектрик. Из (4) следует, что глубина потенциальной ямы сил изо-

бражения на поверхности $r\xi = z_0$ равна $W_0 = -(\epsilon - 1)/2d(\epsilon + 1)$, откуда

$$d = -(\epsilon - 1)/2W_0(\epsilon + 1). \quad (5)$$

Скачок энергии взаимодействия электрона с поверхностью при $r\xi = z_0$ также получается из (4):

$$\Delta V = (\epsilon - 1)/2\epsilon d + V_0 = -(\epsilon + 1)W_0/\epsilon + V_0.$$

Электрон взаимодействует не только со своим электростатическим изображением, но и с изображением дипольного момента, наведенного на молекуле, что ослабляет взаимодействие с молекулой. Если электрон находится в вакууме, энергия взаимодействия с изображением содержит фактор $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 1)$, а если в диэлектрике – фактор $4/(\epsilon + 1)^2$ [9]. Типичным диэлектриком, используемым в экспериментах, является полиэтилен [8]. Для него $\epsilon = 2.3$, и оба фактора невелики ($\approx 1/3$). Поэтому с учетом быстрого убывания поляризационного потенциала ($\sim r^{-4}$) и того обстоятельства, что электрон всегда находится дальше от изображения дипольного момента молекулы, чем от самой молекулы, пренебрежем взаимодействием электрона с изображением наведенного диполя и будем считать, что электрон, находящийся внутри диэлектрика, не взаимодействует с молекулой. По этим причинам можно не учитывать также и влияние изображений на величину дипольного момента.

Таким образом, вместо (1) получим

$$U(r, \xi) = V_p + V_s = \begin{cases} +\infty, & r < r_c, \\ -\frac{\alpha}{r^4} - \frac{\epsilon - 1}{2(\epsilon + 1)} \frac{1}{z_0 + d - r\xi}, & \xi r_c \leq \xi r < z_0, \\ V_0 + \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon(\epsilon + 1)} \frac{1}{r\xi + d - z_0}, & \xi r \geq z_0. \end{cases} \quad (6)$$

Потенциал (6) отличается от (1) наличием дополнительных членов, учитывающих силу электростатического изображения. В связи с этим различен смысл величины V_0 : в (6) это энергия электрона в сплошном диэлектрике, а в (1) – эффективный параметр, характеризующий взаимодействие электрон–диэлектрик в целом, т.е. при $-\infty < z < +\infty$.

УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА И МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Исследование стационарных состояний избыточного электрона сводится к решению уравнения Шредингера

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \left[(1 - r^2) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} - 2\xi \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right] + [U(r, \xi) - E_s] \psi = 0, \quad (7)$$

где $\psi = \psi(r, \xi)$ – волновая функция, E_s – энергия уровня. Решение (7) строится в виде разложения ψ по полиномам Лежандра $P_l(\xi) = (1/2^l l!) d^l[(\xi^2 - 1)^l]/d\xi^l$

$$\psi(r, \xi) = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} \phi_l(r) P_l(\xi), \quad (8)$$

где коэффициенты разложения $\phi_l(r)$ удовлетворяют граничным условиям

$$\phi_l(r_c) = \phi_l(\infty) = 0 \quad (9)$$

и условию нормировки

$$4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \left[\frac{1}{2l+1} \int_0^{\infty} \phi_l^2(r) dr \right] = 1. \quad (10)$$

Для коэффициентов разложения $\phi_l(r)$ получим бесконечную систему уравнений [8]

$$\frac{d^2 \phi_l}{dr^2} + \left[E_s - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \phi_l - \sum_{k=0}^{\infty} V_{lk} \phi_k = 0, \quad (11)$$

где матричные элементы

$$V_{lk}(r) = \left(l + \frac{1}{2} \right) \int_{-1}^1 U(r, \xi) P_l(\xi) P_k(\xi) d\xi \quad (12)$$

связаны соотношением

$$V_{lk} = \frac{2l+1}{2k+1} V_{kl}. \quad (13)$$

Матричные элементы (12) вычисляются точно. Для модельного потенциала (1) получим

$$V_{lk}(r) = \begin{cases} \delta_{lk} V_p(r), & r < z_0, \\ \left(l + \frac{1}{2} \right) [V_p(r) - V_0] v_{lk} \left(\frac{z_0}{r} \right) + \delta_{lk} V_0, & r \geq z_0, \end{cases} \quad (14)$$

где δ_{lk} – символ Кронекера. Функции

$$v_{lk}(z_0/r) = \int_{-1}^{z_0/r} P_l(\xi) P_k(\xi) d\xi$$

приведены в табл. 1.

Для реалистического потенциала (6) матричные элементы имеют вид

Таблица 1. Функции v_{lk} ; $\varsigma = z_0/r$

lk	v_{lk}	lk	v_{lk}	lk	v_{lk}
00	$\varsigma + 1$	11	$\frac{1}{3}\varsigma^3 + \frac{1}{3}$	23	$\frac{5}{8}\varsigma^6 - \frac{7}{8}\varsigma^4 + \frac{3}{8}\varsigma^2 - \frac{1}{8}$
01	$\frac{1}{2}\varsigma^2 - \frac{1}{2}$	12	$\frac{3}{8}\varsigma^4 - \frac{1}{4}\varsigma^2 - \frac{1}{8}$	24	$\frac{15}{16}\varsigma^7 - \frac{25}{16}\varsigma^5 + \frac{13}{16}\varsigma^3 - \frac{3}{16}\varsigma$
02	$\frac{1}{2}\varsigma^3 - \frac{1}{2}\varsigma$	13	$\frac{1}{2}\varsigma^5 - \frac{1}{2}\varsigma^3$	33	$\frac{25}{28}\varsigma^7 - \frac{3}{2}\varsigma^5 + \frac{3}{4}\varsigma^3 + \frac{1}{7}$
03	$\frac{5}{8}\varsigma^4 - \frac{3}{4}\varsigma^2 + \frac{1}{8}$	14	$\frac{35}{48}\varsigma^6 - \frac{15}{16}\varsigma^4 + \frac{3}{16}\varsigma^2 + \frac{1}{48}$	34	$\frac{175}{128}\varsigma^8 - \frac{85}{32}\varsigma^6 + \frac{105}{64}\varsigma^4 - \frac{9}{32}\varsigma^2 - \frac{9}{128}$
04	$\frac{7}{8}\varsigma^5 - \frac{5}{4}\varsigma^3 + \frac{3}{8}\varsigma$	22	$\frac{9}{20}\varsigma^5 - \frac{1}{2}\varsigma^3 + \frac{1}{4}\varsigma + \frac{1}{5}$	44	$\frac{1225}{576}\varsigma^9 - \frac{75}{16}\varsigma^7 + \frac{111}{32}\varsigma^5 - \frac{15}{16}\varsigma^3 + \frac{9}{64}\varsigma + \frac{1}{9}$

Таблица 2. Функции w_{lk} , $w_{lk}^<$ и $w_{lk}^>$; $\varsigma = z_0/r$, $\delta = d/r$

lk	w_{lk}	$w_{lk}^<$	$w_{lk}^>$
00	$\ln\left(1 + \frac{2}{\varsigma + \delta - 1}\right)$	$\ln \frac{1 + \delta + \varsigma}{\delta}$	$\ln \frac{1 + \delta - \varsigma}{\delta}$
01	$(\varsigma + \delta) \ln\left(1 + \frac{2}{\varsigma + \delta - 1}\right) - 2$	$(\varsigma + \delta) \left(\ln \frac{1 + \delta + \varsigma}{\delta} - 1 \right)$	$1 - \varsigma + (\varsigma - \delta) \ln \frac{1 + \delta - \varsigma}{\delta}$
11	$(\varsigma + \delta)^2 \ln\left(1 + \frac{2}{\varsigma + \delta - 1}\right) - 2(\varsigma + \delta)$	$-\frac{3}{2}\varsigma^2 - \varsigma\delta + \frac{1}{2} + (\varsigma + \delta) \times$ $\times \left[(\varsigma + \delta) \ln \frac{1 + \delta + \varsigma}{\delta} - 1 \right]$	$-\frac{3}{2}\varsigma^2 + \varsigma\delta + \frac{1}{2} + (\varsigma - \delta) \times$ $\times \left[(\varsigma - \delta) \ln \frac{1 + \delta - \varsigma}{\delta} + 1 \right]$

$$V_{lk}(r) = \begin{cases} \delta_{lk} V_p(r) - \left(l + \frac{1}{2}\right) \frac{1}{2r\epsilon + 1} w_{lk}\left(\frac{z_0}{r}\right), & r < z_0, \\ \left(l + \frac{1}{2}\right) \left\{ [V_p(r) - V_0] V_{lk}\left(\frac{z_0}{r}\right) - \frac{1}{2r\epsilon + 1} w_{lk}^<\left(\frac{z_0}{r}\right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2r\epsilon(\epsilon + 1)} w_{lk}^>\left(\frac{z_0}{r}\right) \right\} + \delta_{lk} V_0, & r \geq z_0, \end{cases} \quad (15)$$

где

$$w_{lk}\left(\frac{z_0}{r}\right) = \int_{-1}^1 \frac{P_l(\xi) P_k(\xi)}{z_0/r + d/r - \xi} d\xi, \quad (16)$$

$$w_{lk}^<\left(\frac{z_0}{r}\right) = \int_{-1}^{z_0/r} \frac{P_l(\xi) P_k(\xi)}{z_0/r + d/r - \xi} d\xi,$$

$$w_{lk}^>\left(\frac{z_0}{r}\right) = \int_{z_0/r}^1 \frac{P_l(\xi) P_k(\xi)}{\xi + d/r - z_0/r} d\xi.$$

Результаты вычисления интегралов (16) приведены в табл. 2.

Систему (11) можно решать, предполагая, что ряд (8) быстро сходится, и $\phi_l \equiv 0$ при $l > l_{\max}$. При этом получим конечное число уравнений $l_{\max}$. Для их численного решения будем применять метод итераций, являющийся обобщением метода, использованного в [8]. Метод заключается в следующем. В системе уравнений (11) положим $\phi_l(r) \equiv 0$ при $l > 0$. Тогда (11) вырождается в одно обыкновенное дифференциальное уравнение, которое решается с граничными условиями $\phi_0(r_c) = 0$, $(d\phi_0/dr)|_{r=r_c} = C_0$, где C_0 – произвольное число. Параметр E_s в этом уравнении подбирается таким образом, чтобы удовлетворить граничному условию $\phi_0(\infty) = 0$. Затем предполагаем, что $\phi_l(r) \equiv 0$ при $l > 1$, и под-

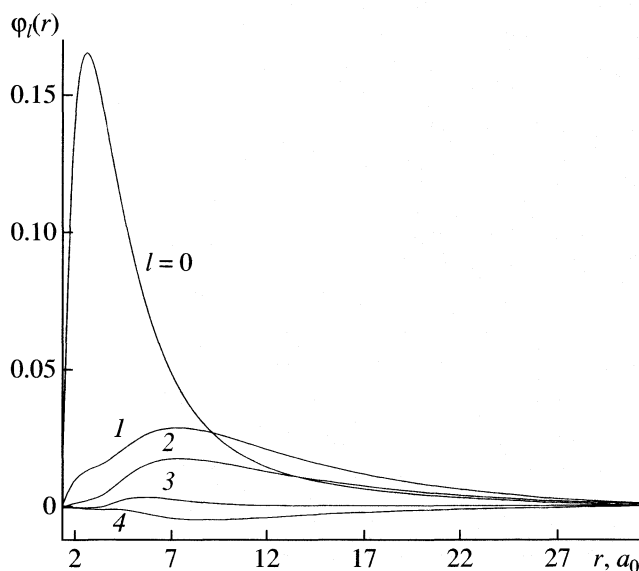
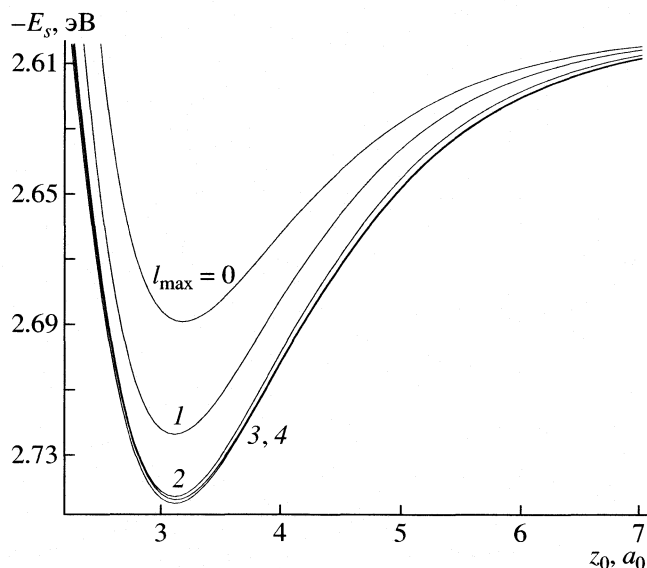


Рис. 1. Коэффициенты волновой функции.

Рис. 2. Потенциальные кривые для различных $l_{\max}$.

ставляем найденную функцию $\phi_0(r)$ и значение E_s во второе уравнение (11), которое решаем с граничными условиями $\phi_1(r_c) = 0$, $(d\phi_1/dr)|_{r=r_c} = C_1$, где число C_1 подбирается так, чтобы выполнялось граничное условие $\phi_1(\infty) = 0$. После этого предполагаем, что $\phi_l(r) \equiv 0$ при $l > 2$ и подставляем найденные функции $\phi_0(r)$, $\phi_1(r)$ и значение E_s в третье уравнение (11), которое решаем с граничными условиями $\phi_2(r_c) = 0$, $(d\phi_2/dr)|_{r=r_c} = C_2$ и т.д., пока в результате решения $(l_{\max} + 1)$ -го уравнения не будет найдена функция $\phi_{l_{\max}}(r)$. На следующей итерации найденные ранее функции $\phi_1(r)$, $\phi_2(r)$, ..., $\phi_{l_{\max}}(r)$ подставляем в первое уравнение (11) ($l = 0$) и снова находим его решение $\phi_0(r)$ и значение E_s . Затем подставляем уточненные $\phi_0(r)$ и E_s , а также функции $\phi_2(r)$, $\phi_3(r)$, ..., $\phi_{l_{\max}}(r)$, найденные на предыдущем шаге итерации, во второе уравнение (11) ($l = 1$) и уточняем $\phi_1(r)$ и т.д. до нахождения новой функции $\phi_{l_{\max}}(r)$. Итерации повторяются до тех пор, пока не будет достигнута желаемая точность вычисления энергии уровня E_s и чисел C_l .

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система (11) решалась для потенциала (1) при $l_{\max} = 4$. Значение V_0 полагалось равным энергии электрона E_0 в изолированном ионе Br_2^- (значения констант, характеризующих ион, приведены в [8]). Коэффициенты разложения волновой функции

(8), нормированной условием (10), представлены на рис. 1 для значения $z_0 = z_{\min}$, соответствующего минимальной энергии электрона E_s , и различных l . Видно, что амплитуда коэффициентов убывает при увеличении l . Мерой сходимости можно считать отношение

$$\kappa_l = \frac{\int_0^\infty \phi_l^2(r) dr}{\sum_{k=0}^{l_{\max}} \left[\frac{2l+1}{2k+1} \int_0^\infty \phi_k^2(r) dr \right]}, \quad (17)$$

которое в силу условия (10) характеризует вклад состояний с различными l в волновую функцию (8). Для $l = 0, 1, 2, 3, 4$ при $z_0 = z_{\min}$ имеем $\kappa_l = 0.994, 5.15 \times 10^{-3}, 5.16 \times 10^{-4}, 2.10 \times 10^{-5}, 3.88 \times 10^{-6}$, что свидетельствует о быстрой сходимости ряда (8) и адекватности применяемого подхода.

Быстрая сходимость имеет место и для значений $E_s(l_{\max})$ при увеличении $l_{\max}$. Зависимости E_s от расстояния от молекулы до поверхности z_0 (потенциальные кривые) показаны на рис. 2 для различных $l_{\max}$. Видно, что выполняется неравенство

$$E_s(l_{\max}) - E_s(l_{\max} + 1) \leq E_s(l_{\max} - 1) - E_s(l_{\max}),$$

которое позволяет оценить точность вычисления энергии электрона для данного $l_{\max}$:

$$E_s(l_{\max}) - E_s(l_{\max} = \infty) \leq E_s(l_{\max} - 1) - E_s(l_{\max}).$$

Потенциальные кривые для потенциала (6) показаны на рис. 3 для значений параметров твердого диэлектрика, характерных для полиэтилена: $\epsilon = 2.3$, $W_0 = -1.5$ эВ ($d = 1.787a_0$), $V_0 = 0.7$ эВ (кривая 1) и $W_0 = -1.0$ эВ ($d = 2.680a_0$), $V_0 = 0.5$ эВ (кривая 2). Сравнение рис. 2 и 3 показывает, что обе

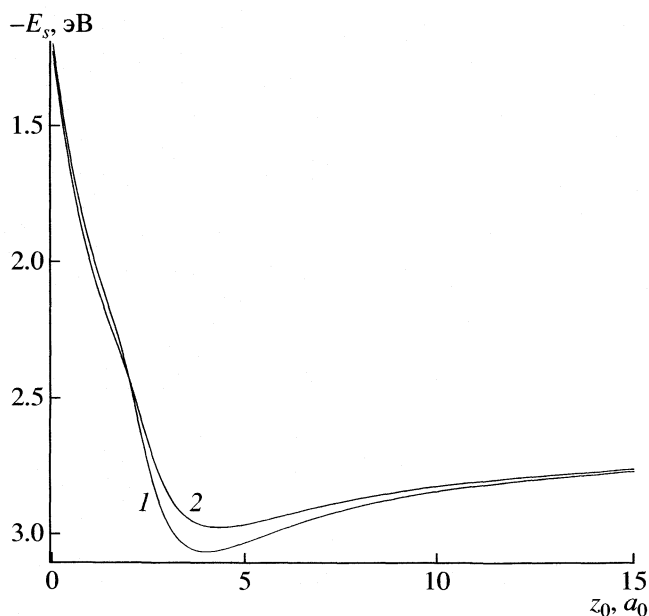


Рис. 3. Потенциальные кривые для реалистического потенциала.

потенциальные кривые имеют минимум, соответствующий равновесному стационарному состоянию отрицательного иона, т.е. модельный потенциал (1) качественно верно описывает наличие “левитационного” состояния иона вблизи поверхности, которое аналогично наблюдавшемуся для жидкого гелия [10]. Кроме того, различие между потенциальными кривыми, полученными для потенциала (6) при $l_{\max} = 0$ и 1, того же порядка величины, что и на рис. 2. Вместе с тем видно, что форма кривых различается, различны и значения E_s .

Заметим, что для потенциала (1) равновесное состояние возникает лишь при $V_0 < 0$, иначе притяжение к поверхности отсутствует. Для потенциала (6) равновесное состояние возможно и при $V_0 > 0$, поскольку притяжение обеспечивается силой изображения. С этим обстоятельством связано другое различие между рис. 2 и 3: для потенциала (1) граница связанных состояний $E_s = V_0$ достигается уже при $z_0 > 0$, а для потенциала (6) связанное состояние существует вплоть до $z_0 = 0$. Приближенный учет взаимодействия электрона с изображением наведенного диполя и взаимодействия электрона, находящегося внутри диэлектрика, с молекулой приводит к сдвигу дна потенциальных кривых на рис. 3 на величину $\sim 1\%$, т.е. эти взаимодействия действительно можно не учитывать.

Проведенное исследование показывает, что предложенный метод должен достаточно точно описывать энергетические уровни электрона в потенциале с цилиндрической симметрией. Отме-

тим, однако, что ограничиться величиной $l_{\max} = 1$ можно лишь тогда, когда $|V_{00}| \sim |V_{01}| \sim |V_{02}|$. В случае наличия, например, дополнительной симметрии задачи относительно плоскости может быть $V_{01} = 0$, $V_{02} \neq 0$. Тогда, как следует из уравнений (11), $\phi_1(r) \equiv 0$, но $\phi_2(r) \neq 0$, и необходим учет состояний с $l = 2$. Предложенный подход, по-видимому, неприменим и в том случае, когда сила изображения достаточно велика, и электрон локализуется не только на молекуле, но и в глубоком приповерхностном потенциале сил изображения. При этом возникает суперпозиционное состояние, аналогичное состоянию электрона в H_2^+ . Однако рассмотрение таких состояний выходит за рамки данной работы.

Предположение о малой толщине приповерхностного слоя, где неприменимо классическое выражение для силы электростатического изображения, по существу, означает пренебрежение этой силой внутри слоя, т.е. вклад в потенциальную энергию электрона от работы этой силы предполагается равным нулю. Возможны и другие предположения о виде зависимости потенциальной энергии от координаты z . Так, для металлов принимаются линейная или квадратичная зависимость [11]. Однако вид этой зависимости определяет не работу выхода (в рассмотренном выше случае диэлектрика работа входа), а лишь глубину потенциальной ямы на поверхности твердого тела. В случае диэлектрика учет работы силы изображения в слое приводит, наряду с уменьшением глубины ямы W_0 , и к уменьшению скачка потенциала ΔV . В результате энергия электрона E_s оказывается слабо чувствительной к величине W_0 (рис. 3), а, следовательно, и к способу аппроксимации потенциала внутри слоя. Существенно выше чувствительность результата к уровню энергии электрона в диэлектрике V_0 , однако, это связано, главным образом, со смещением порога образования суперпозиционного состояния.

Предсказанный в работе эффект “левитации” отрицательного иона вблизи поверхности диэлектрика допускает экспериментальную проверку. Условия эксперимента, по-видимому, должны быть аналогичны, приведенным в [5, 6], когда молекулярный пучок осаждался на поверхность при криогенной температуре. Об изменении энергии избыточного электрона в эксперименте можно судить по изменению энергии фотодиссоциации иона.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант НШ-1953.2003.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Azria R., Le Coat I., Ziesel J.-P. et al. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 220. P. 417.
2. Nagesha K., Sanche L. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 4725.
3. Weik F., Illenberger E. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 6079.
4. Palmer R., Rous J.P. // Rev. Mod. Phys. 1992. V. 64. P. 383.
5. Sanche L. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1990. V. 23. P. 1597.
6. Ingólfsson O., Weik F., Illenberger E. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 1996. V. 155. P. 1.
7. Khrapak A.G., Tegeder P., Illenberger E., Schmidt W.F. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 310. P. 557.
8. Zhukhovitskii D.I., Schmidt W.F., and Illenberger E. // ЖЭТФ. 2003. Т. 124. № 3. С. 670.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
10. Григорьев П.Д., Дюгаев А.М. // ЖЭТФ. 1999. Т. 115. № 3. С. 593.
11. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ

© 2005 г. И. В. Иванов

Московский физико-технический институт (Государственный университет)

Поступила в редакцию 29.03.2004 г.

В рамках термодинамического подхода получены теоретические зависимости сопротивления ионообменного полимера от относительной влажности воздуха при физически допустимых значениях параметров системы, которые вполне адекватно объясняют имеющиеся экспериментальные данные в диапазоне влажностей от 30 до 100% и температур от 15 до 40°C.

Цель настоящей работы – построение теоретической модели проводимости тонких пленок воды, сорбированных на поверхности полимерного ионообменного материала (ИОМ), для реальных систем, использующихся при измерении влажности воздуха. Проблема измерения влажности воздуха в широком диапазоне и при различных температурах возникла давно и до сих пор привлекает к себе внимание. В настоящее время успешно разрабатываются измерители влажности воздуха на принципах молекулярной электроники. По сравнению с первыми простейшими устройствами – гигрометрами, основанными на изменении упругих свойств некоторых материалов в зависимости от влажности воздуха, точность новых датчиков гораздо выше, а диапазон измеряемых величин практически неограничен.

Чувствительный элемент такого датчика – ионообменный полимер, помещенный между двумя электродами. Такие полимеры имеют специфическую особенность к поглощению молекул воды с последующей диссоциацией поверхностных ионных групп. При сорбции воды возникают свободные носители заряда, и проводимость системы растет. С точки зрения технических приложений, необходимо иметь однозначную зависимость проводимости или сопротивления образца от влажности среды и температуры. Механизм проводимости ИОМ, особенно в диапазоне малых влажностей изучен достаточно слабо, и в большинстве работ рассмотрение ограничивалось вычислением проводимости полимера, находящегося в равновесии с раствором [1, 2] а не с водяным паром, как в нашем случае.

Проблема построения такой модели осложняется также и тем, что вопрос о влиянии действующих сил электростатической природы на характер сорбции исследован явно недостаточно. Так, термодинамический подход, развитый в работе [3], ограничивался рассмотрением кулоновского взаимодействия без учета эффекта эк-

ранирования заряда и влияния двойного слоя. Полученные при этом зависимости проводимости от влажности довольно сильно расходились с результатами эксперимента, особенно в области низких значений. Действительно, так как адсорбированная пленка, по существу, представляет однокомпонентный раствор с характерным радиусом экранирования, даже небольшое изменение толщины пленки может привести к значительному искажению экранирующего облака, а следовательно, к изменению электростатической энергии ионов и проводимости системы в целом. Поэтому для более детального сравнения с экспериментом при использовании реальных параметров системы теоретическая модель, несомненно, должна учитывать влияние поверхностного заряда и дебаевского экранирования в тонких пленках, чему и посвящена настоящая работа.

Несколько слов о структуре ионитов. Поверхность ИОМ образована длинными цепочками органического соединения (полимера), “сшитыми” между собой в виде некоторой матрицы и содержащими неорганические остатки – ионообменные или ионогенные группы (ИГ), способные диссоциировать в водном растворе.

В последнее время широкое распространение получила модель, согласно которой, в ионите происходит разделение фаз: гидрофобной, включающей в себя цепи полимерной матрицы, и гидрофильной, образованной ИГ и сорбированной водой [2, 4]. Представления, предложенные в указанных работах, можно кратко сформулировать в следующей структурной модели. В результате разделения фаз в ионите возникают кластеры из ИГ, ионов и молекул воды, окруженные “стенками” из полимерных цепей. Таким образом, образуются поры с гибкими стенками, которые могут изменять свой объем до практически полного исчезновения при высушивании ионита, поэтому правильнее называть их квазипорами [4]. Между собой квазипоры соединяются каналами (квази-

каналами), возникающими в местах достаточного разряжения цепей. Размеры квазипор составляют 2–100 нм, ширина канала – 1 нм [4]. Электронно-микроскопические наблюдения подтвердили существование в ИОМ большого числа каналов и пор [5].

Процесс поглощения влаги из окружающей среды сопровождается диссоциацией ИГ, и в результате в системе протекает электрический ток по проводящим путям, образованным каналами и кластерами гидрофильной фазы. Для описания проводимости сильно неоднородной среды, которой и является ионообменный полимер, воспользуемся представлениями теории протекания [6]. Согласно [6], ток, протекающий в неоднородной среде, определяется проводимостью “критических” областей, т.е. областей с наименьшей проводимостью, которые образуют “канал”, соединяющий электроды измерительного элемента. Таким образом, для получения проводимости всей системы достаточно рассмотреть проводимость только “критических” областей.

Рассмотрим такую область ионита, содержащую “критическое” количество N ионогенных групп, фиксированных на полимерной матрице (полимерной цепочке). Предположим, что в данном диапазоне влажностей формирование первичных гидратных оболочек ионогенных групп из молекул воды уже завершено (для большинства ионообменников это соответствует диапазону относительных влажностей $p/p_s \sim 0.01$ – 0.1). Обозначим N_{w0} – число молекул, входящих в эти гидратные оболочки. Тогда дальнейшая сорбция происходит за счет взаимодействия сорбируемых молекул с уже поглощенной водой и осмотического эффекта. Полный термодинамический потенциал системы в этом случае можно представить в виде

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_w + \Phi_1 + \Phi_{PM}. \quad (1)$$

Здесь Φ_0 – термодинамический потенциал стандартного состояния, в качестве которого примем ионит, содержащий N_{w0} молекул воды, непосредственно взаимодействующих с гидрофильными центрами; Φ_w – изменение потенциала при последующей конденсации воды. В предположении, что структура воды, не входящей в гидратные оболочки ионогенных групп, не отличается от структуры свободной воды в объеме жидкой фазы, получим

$$\Phi_w = -(N_w - N_{w0})T \ln(p/p_s), \quad (2)$$

$N_w - N_{w0}$ – число поглощенных молекул воды, не входящих в гидратные оболочки ионогенных групп; N_w – полное количество поглощенной влаги; p/p_s – относительная влажность воздуха, p_s – давление насыщенного водяного пара при данной температуре; T – абсолютная температура, выраженная в энергетических единицах.

Потенциал Φ_1 учитывает вклад ионной подсистемы, связанный с диссоциацией ионогенных групп и формированием их гидратных оболочек, образованием раствора, состоящего из гидратированных ионогенных групп и свободной воды, а также энтропийный вклад, обусловленный различными конфигурациями в размещении диссоциированных и недиссоциированных ионогенных групп на полимерной матрице. Для определенности считаем, что ионогенные группы состоят из катионов и анионов одной валентности. Тогда

$$\begin{aligned} \Phi_1 = & \alpha N E_D + T \alpha N \ln \frac{\alpha}{1 - \alpha} + \\ & + T N \ln \frac{N(1 - \alpha)}{N + N_w - N_{w0} - \alpha(k - 1)N} + \\ & + T \alpha N \ln \frac{\alpha N}{N + N_w - N_{w0} - \alpha(k - 1)N} + \\ & + T(N_w - N_{w0} - \alpha k N) \ln \frac{N_w - N_{w0} - \alpha k N}{N + N_w - N_{w0} - \alpha(k - 1)N}, \end{aligned} \quad (3)$$

где α – степень диссоциации ИГ, k – условное число гидратации противоионов [4], $E_D = E_0 + E_{EL}$ – энергия диссоциации, включающая энергию отрыва иона от полимерной цепочки (E_0) и изменение его электростатической энергии (E_{EL}); $N_w - N_{w0} - \alpha k N$ – число поглощенных свободных молекул воды. Три последних слагаемых получены с помощью формулы Стирлинга из выражения для полной энтропии системы частиц

$$\begin{aligned} S = & \ln \left[\frac{N!}{(\alpha N)!(N - \alpha N)!} \times \right. \\ & \left. \times \frac{(N + N_w - N_{w0} - \alpha k N + \alpha N)!}{N!(\alpha N)!(N_w - N_{w0} - \alpha k N)!} \right], \end{aligned}$$

которая состоит из энтропии размещения диссоциированных и недиссоциированных групп (первый множитель) и энтропии перемешивания частиц всех сортов (второй множитель).

Последнее слагаемое в (1) описывает изменение состояния полимерной матрицы при набухании и является, по существу, энергией упругой деформации полимерных цепочек. Зависимость упругой энергии от степени влагосодержания можно учесть аналогично [1]:

$$\Phi_{PM} = 3T(V_w/V_p)^2 N_w^2/N, \quad (4)$$

где V_w – объем молекулы воды, V_p – объем полимерной цепочки, приходящейся на одну ИГ. Выражение (4) может быть формально получено из закона Гука с объемным модулем упругости $3T/V_p$.

Окончательно, обозначая $\beta = N_w/N$ – степень влагосодержания, $\beta_0 = N_{w0}/N$, $U = 6(V_w/V_p)^2$ для полного термодинамического потенциала системы (1), отнесенного к числу ИГ N ($\phi = \Phi/N$), имеем

$$\begin{aligned} \phi = & -T(\beta - \beta_0) \ln\left(\frac{p}{p_s}\right) + \frac{1}{2}UT\beta^2 + \alpha E_D + \\ & + T\alpha \ln \frac{\alpha}{1 - \alpha} + T \ln \frac{1 - \alpha}{1 + \beta - \beta_0 - \alpha(k - 1)} + \\ & + T\alpha \ln \frac{\alpha}{1 + \beta - \beta_0 - \alpha(k - 1)} + \\ & + T(\beta - \beta_0 - \alpha k) \ln \frac{\beta - \beta_0 - \alpha k}{1 + \beta - \beta_0 - \alpha(k - 1)}. \end{aligned} \quad (5)$$

В равновесии термодинамический потенциал ϕ достигает минимального значения: $\partial\phi/\partial\alpha = 0$, $\partial\phi/\partial\beta = 0$. В результате для определения влагосодержания β и степени диссоциации ИГ α получим систему уравнений

$$\begin{cases} p/p_s = \frac{\beta - \beta_0 - \alpha k}{1 + \beta - \beta_0 - \alpha(k - 1)} \exp\left(\frac{\alpha \partial E_D}{T \partial \beta} + U\beta\right), & (6) \\ \frac{\alpha^2 (1 + \beta - \beta_0 - \alpha(k - 1))^{k-1}}{1 - \alpha (\beta - \beta_0 - \alpha k)^k} = \\ = \exp\left(-\frac{1}{T} \frac{\partial(\alpha E_D)}{\partial \alpha}\right). & (7) \end{cases}$$

При большом влагосодержании $\partial(\alpha E_D)/\partial\alpha \rightarrow E_0$, $\partial E_D/\partial\beta \rightarrow 0$, и уравнение (6) переходит в стандартное соотношение, описывающее равновесное давление пара над раствором в зависимости от концентрации [7], а формула (7) – в закон действующих масс [8]. В представленном виде уравнения (6) и (7) позволяют определить не только объемные равновесные значения α и p/p_s , но и исследовать их изменение в тонких пленках сорбированной воды.

Зависимость энергии E_D , точнее ее электростатической части E_{EL} , от степени диссоциации и влагосодержания обусловлена электростатическим взаимодействием заряженных частиц с ионным облаком, а также с границами области, занятой растворителем. Для нахождения E_{EL} нам понадобится распределение потенциала точечного заряда q в трехслойной структуре твердый диэлектрик – жидкость – твердый диэлектрик. Предположим, что раствор образует тонкую (по сравнению с характерными размерами гидрофильной области) плоскую пленку толщины L на поверхности ионообменного материала. Диэлектрические проницаемости раствора – ϵ , окружающего материала – ϵ_1 .

Воспользуемся методом, изложенным в работе [9], однако, дополнительно учтем заряд одной поверхности и дебаевское экранирование в однокомпонентном растворе. Тогда уравнения для распределения потенциала точечного заряда в области жидкого слоя (уравнение Пуассона–Больцмана)

и в области двух диэлектрических стенок (уравнение Больцмана) имеют вид:

$$\Delta\phi_0 = \kappa^2\phi_0 - \frac{4\pi q}{\epsilon}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \text{ и } \Delta\phi_{1,2} = 0,$$

где $\kappa = (4\pi q^2 c / \epsilon T)^{1/2}$ – обратный дебаевский радиус однокомпонентного раствора с концентрацией c , $\mathbf{r}_0$ – радиус-вектор выделенного иона.

Проделаем для этих уравнений двумерное преобразование Фурье, считая горизонтальные размеры капилляра (по осям X и Y) много больше дебаевского радиуса экранирования и размеров по оси Z . Тогда для фурье-компонент потенциала получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \phi_0(\mathbf{k}, z)}{\partial z^2} - k_0^2 \phi_0(\mathbf{k}, z) &= \frac{4\pi q}{\epsilon} \delta(z - z_0), \quad 0 < z < L, \\ \frac{\partial^2 \phi_1(\mathbf{k}, z)}{\partial z^2} - k^2 \phi_1(\mathbf{k}, z) &= 0, \quad z > L, \\ \frac{\partial^2 \phi_2(\mathbf{k}, z)}{\partial z^2} - k^2 \phi_2(\mathbf{k}, z) &= 0, \quad z < 0, \end{aligned} \quad (8)$$

где $k_0^2 = k^2 + \kappa^2$.

Граничные условия для системы (8) – равенство потенциалов на обеих границах и непрерывность нормальной компоненты индукции на верхней границе ($z = L$), а на нижней границе ($z = 0$) она испытывает скачок $4\pi\sigma$; где σ – плотность поверхностного заряда. Тогда для фурье-компонент потенциала в точке $z \rightarrow z_0$:

$$\begin{aligned} \phi_0(\mathbf{k}, z_0) &= \frac{2\pi q}{\epsilon k_0} \sum_{n=1}^{\infty} [f^{2n-1} \exp(-2k_0(L(n-1) + z_0)) + \\ &+ 2f^{2n} \exp(-2k_0Ln) + f^{2n-1} \exp(-2k_0(Ln - z_0))] + \\ &+ \frac{2\pi q}{\epsilon k_0} \exp(-k_0|z - z_0|) + \\ &+ \frac{4\pi\sigma}{\epsilon k_0 + \epsilon_1 k} (2\pi)^2 \delta(\bar{k}) \frac{\exp(-k_0 z_0) + f \exp(-k_0(2L - z_0))}{1 - f^2 \exp(-2k_0L)}. \end{aligned}$$

Функция $f(k) = (\epsilon k_0 - \epsilon_1 k) / (\epsilon k_0 + \epsilon_1 k)$ слабо меняется на интервале $0 < k < \infty$, так что ее можно считать постоянной и равной $f = (\epsilon - \epsilon_1) / (\epsilon + \epsilon_1)$. Это вполне оправдано, так как у нас $\epsilon_1 \ll \epsilon$. Чтобы не производить достаточно сложного и едва ли оправданного усреднения по различным пространственным конфигурациям ионов, будем предполагать, что заряд находится посередине пленки, т.е. $z_0 = L/2$. Тогда, проделав обратное преобразование Фурье и исключив самодействие заряда, а также учитывая, что $E_{EL} = q\phi_0$, получим

$$E_{EL} = -\frac{q^2 \kappa}{\varepsilon} - \frac{2q^2}{\varepsilon L} \ln(1 - f e^{-\kappa L}) + \frac{4\pi \sigma q}{\varepsilon \kappa} \frac{e^{-\kappa L/2}}{1 - f e^{-\kappa L}}. \quad (9)$$

В выражении (9) первое слагаемое – объемный вклад в энергию от экранирующего облака; второе слагаемое обусловлено пространственной ограниченностью слоя жидкости (вклад зарядов, индуцированных в твердом диэлектрике); третье слагаемое – вклад заряженной поверхности. В случае отсутствия поверхностного заряда ($\sigma = 0$) и дебаевского экранирования ($\kappa \rightarrow 0$) данный результат переходит в соотношение, полученное в работах [3, 9].

Выразим некоторые величины в (9) через параметры α и β : $L = \beta V_w/s$, где s – площадь поверхности, приходящаяся на одну ИГ; $\sigma = -\alpha q/s$, считается, что заряды одного знака находятся в растворе, а противоположные – на поверхности (поэтому знак “минус”), так что в целом фаза ионита остается электрически нейтральной; $\kappa = [(4\pi q^2/\varepsilon T V_w)(\alpha/\beta)]^{1/2}$. Тогда для энергии диссоциации окончательно получим

$$E_D = E_0 - \frac{CT}{\beta} \left(\frac{\xi(\alpha\beta)^{1/2}}{2} + \ln[1 - f \exp(-\xi(\alpha\beta)^{1/2})] \right) - \frac{\xi(\alpha\beta)^{1/2} \exp[-\xi(\alpha\beta)^{1/2}/2]}{1 - f \exp[-\xi(\alpha\beta)^{1/2}]}, \quad (10)$$

где $C = 2q^2 s/\varepsilon T V_w$ и $\xi = (4\pi q^2 V_w/\varepsilon T s^2)^{1/2}$ – безразмерные величины.

Численное решение системы (6), (7) с учетом (10) позволяет найти зависимость степени диссоциации α , которая, по существу, пропорциональна проводимости системы (и обратно пропорциональна сопротивлению), от относительной влажности p/p_s .

При некоторых значениях параметров C , β_0 и k в системе могут возникать фазовые переходы, выражающиеся в скачкообразном изменении степени диссоциации (а, значит, и концентрации носителей) при изменении влажности. Причины и критерии фазового перехода детально описаны в [3], а данная работа позволяет связать эти критерии с реальными параметрами системы. Однако это уже отдельный вопрос. Следует только подчеркнуть, что при измерении проводимости, а также при изготовлении устройств на основе ИОМ (например, датчиков влажности) фазовых переходов следует избегать, т.е. подбирать материалы с “некритическими” параметрами.

Ввиду того, что механизм переноса заряда для больших и малых влажностей, вообще говоря, различен (при больших p/p_s практически все каналы затоплены, и ионы свободно движутся в них, а при малых влажностях “пути” обрываются, и гидратированным ионам приходится “перескакивать” с одного “затопленного” участка на другой), целесообразно разделить шкалу влажностей на два диапазона: $p/p_s \geq 0.3$ и $0.1 < p/p_s < 0.3$. Для получения аналитических оценок при больших влажностях

предположим, что энергия диссоциации не зависит от влагосодержания ($\partial E_D/\partial \beta \rightarrow 0$, $\beta \gg 1$), что характерно для ионитов с очень тонкими и сравнительно жесткими ($U \sim 0.5$) порами и каналами, содержащих слабо диссоциирующие ИГ [10]. Тогда решение системы уравнений (6), (7) и (10) будет иметь вид:

$$p/p_s \approx K_0^{-1/k} \alpha^{2/k} \exp(U K_0^{-1/k} \alpha^{2/k}), \quad (11)$$

где $K_0 = \exp(-E_0/T)$ – константа диссоциации.

Для того, чтобы перейти от степени диссоциации α к сопротивлению системы, предположим, что подвижность ионов не зависит от влажности и изменение проводимости обусловлено только ростом концентрации свободных носителей. Тогда для сопротивления можно принять $R = R_0/\alpha$, где параметр R_0 зависит от геометрии образца, подвижности ионов в полимерной матрице и концентрации ИГ и не зависит от влажности:

$$R_0 = \frac{1}{\mu q^2 N} l^2, \quad (12)$$

где l – характерная длина проводящего участка, а N – число ИГ на этом участке. Эмпирическая температурная зависимость подвижности ионов μ имеет вид [11]:

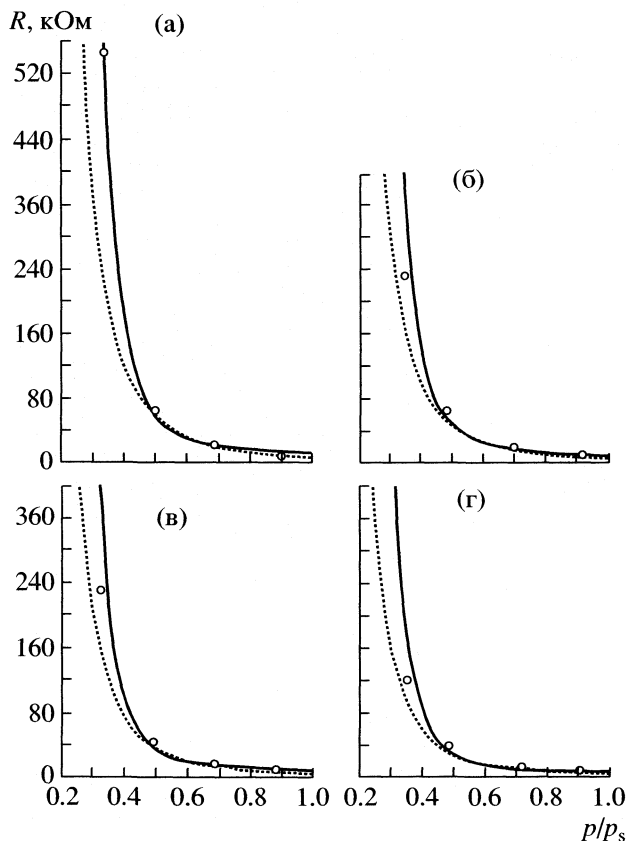
$$\mu = \mu_0(1 + \gamma(t - t_0)),$$

где $\gamma \approx 0.05$; $t_0 = 15^\circ\text{C}$.

Результат сравнения теоретических зависимостей сопротивления R образцов ИОМ от влажности p/p_s с экспериментальными данными приведен на рисунке. Сплошная линия отвечает численному решению системы (6), (7), пунктирная линия – расчет по приближенному уравнению (11). Экспериментальные точки обозначены кружками. При построении теоретических зависимостей использованы следующие значения параметров системы: $q = 4.8 \times 10^{-10}$ ед.СГСЭ, $\varepsilon = 79$, $\varepsilon_1 = 4$, $V_w = 3 \times 10^{-23}$ см³, $s = 1.2 \times 10^{-15}$ см²; величины $K_0 = 0.3$ и $R_0 = 3 \times 10^3$ Ом при температуре $t = t_0$; во всех случаях $k = 8$, $\beta_0 = 4$, $U = 0.5$. При этом считалось, что параметр, характеризующий упругую энергию полимерной матрицы U , от температуры не зависит. Экспериментальные исследования явлений токопереноса проводились на перфорированных полимерных катионообменных мембранах МФ-4СК в виде литиевой соли сульфокислоты обменной емкостью 0.78 мг-экв/г.

Напротив, при малых влажностях, когда происходит заполнение свободного объема пор, влияние сил электростатической природы становится решающим. Действительно, при $p/p_s < 0.3$ упругие деформации полимерной матрицы пренебрежимо малы, и зависимость (11) принимает вид:

$$\alpha \approx K_0^{1/2} (p/p_s)^{k/2}. \quad (13)$$



Зависимости $R(p/p_s)$ при различных температурах: а – 15; б – 20; в – 30; г – 40°C.

В то же время ряд последних экспериментов показал более сильное падение проводимости в данном диапазоне (как следует из рисунка, это начинает проявляться уже при $p/p_s \sim 0.4$). Интуитивно ясно, что при малых влажностях, когда упругая энергия не вносит вклад в полный термодинамический потенциал системы, основное влияние начинают оказывать кулоновские силы, связанные с поверхностным зарядом и пространственной неоднородностью среды. При этом зависимостью энергии E_D от влагосодержания β пренебрегать уже нельзя.

$$\alpha \approx K_0^{1/2} (p/p_s)^{k/2} \exp\left(-\frac{C_1}{p/p_s}\right), \quad (14)$$

где $C_1 = \frac{C}{2} \ln \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon}{2\varepsilon_1}$. В отличие от (13) выражение (14) предполагает более сильный рост сопротивления при очень низких влажностях.

Таким образом, полученные в рамках предложенной модели теоретические зависимости сопротивления ионообменного полимера от относительной влажности воздуха при физически допустимых значениях параметров системы вполне адекватно объясняют имеющиеся эксперимен-

тальные данные в диапазоне влажностей от 30 до 100% и температур от 15 до 40°C.

Результаты настоящей работы свидетельствуют, что при теоретической интерпретации имеющихся экспериментальных данных по проводимости ИОМ, находящегося в равновесии с водяным паром, в рамках предложенного подхода принципиально важно учитывать дебаевское экранирование и поверхностный заряд в сорбированной пленке воды.

Однако для более полного описания механизма токопереноса в пористых ИОМ с целью получения точных количественных результатов и детального их сравнения с экспериментом во всем диапазоне активностей сорбируемого вещества необходимо дополнительно рассмотреть дальноточные межчастичные силы, такие как ион-дипольные и диполь-дипольные при сорбции полярных молекул, а также установить аналитическую зависимость сопротивления ионита от температуры. Такие теоретические исследования, несомненно, позволят дать конкретные практические рекомендации при подборе оптимальных полимерных покрытий для электродных систем молекулярно-электронных измерителей влажности, а также полностью решить проблему температурной коррекции выходных параметров в максимально широком диапазоне.

Автор выражает глубокую признательность В.М. Агафонову за всесторонний анализ работы и К.Х. Урусову за предоставленные экспериментальные данные по сопротивлению образцов ИОМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lazare L., Sundheim B., Gregor H. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 641.
2. Gregor H., Sundheim B., Held K., Waxman M. // J. Colloid Science. 1952. V. 7. P. 511.
3. Агафонов В.М., Иванов И.В. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 888.
4. Гантман А.И. // Там же. 1992. Т. 66. № 7. С. 1713.
5. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. 172 с.
6. Тимашев С.Ф., Гладких С.Н. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 3. С. 656.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 584 с.
8. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
9. Смилга В.П., Горелкин В.Н. // Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1967. С. 174.
10. Маричевская Ю.М., Куриленко О.Д. // Синтез и свойства ионообменных материалов. М.: Наука, 1968. С. 193.
11. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. школа, 1975. 568 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544:547:27

ОПТИМИЗАЦИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ГИДРОФОБНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ХРОМАТОМЕМБРАННЫХ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

© 2005 г. О. В. Родинков, Л. Н. Москвин, Е. А. Васькова

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет

Поступила в редакцию 10.02.2004 г.

С привлечением данных ртутной и микроскопической порометрии выбраны оптимальные типы порошкообразного политетрафторэтилена для получения бипористых гидрофобных матриц при осуществлении хроматомембранных массообменных процессов. Выявлено отсутствие резкой границы между размерами пор, по которым перемещаются полярная и неполярная фазы в хроматомембранном процессе, а также влияние давления полярной жидкой фазы на заполнение объемов этих фаз в бипористой матрице.

Хроматомембранные массообменные процессы (ХММП) в системах жидкость–жидкость и жидкость–газ были впервые реализованы в начале 90-ых годов [1]. В настоящее время эти процессы используются для разделения и концентрирования веществ в аналитической химии [2], а также при решении некоторых медицинских и технологических задач [3, 4]. Согласно физико-химической модели ХММП обмен между потоками полярной и неполярной фаз происходит в бипористой матрице с двумя типами открытых пор (рис. 1). Более крупные поры, в принятой нами терминологии макропоры, служат для прохождения полярной жидкой фазы, в то время как поры меньших размеров (микропоры) выступают в качестве транспортных каналов для неполярной жидкой или газовой фазы, которая поступает в бипористую матрицу и выходит из нее через микропористые гидрофобные мембраны, непроницаемые для полярной жидкой фазы при давлении, под которым она находится в бипористой матрице.

Если провести параллель с хроматографией, бипористая матрица выполняет функцию универсального носителя жидкой и газовой фаз, в которой в режиме хроматографического процесса реализуется межфазный обмен. Очевидно, что эффективность массообмена в ХММП зависит от материала и пористой структуры матрицы. На основании теории капиллярности и закона Пуазейля были установлены требования к материалу матрицы и оптимальным размерам микро-, макропор [2, 3]. Оптимальным материалом является политетрафторэтилен (ПТФЭ), обладающий максимальной среди общедоступных материалов гидрофобностью и химической инертностью. Макропоры в бипористой ПТФЭ должны быть не менее 20 мкм, для того чтобы возникающее в них капиллярное давление не препятствовало прохождению

потока полярной жидкой фазы, не смачивающей ПТФЭ. Размеры микропор выбираются из компромисса между достаточной проницаемостью для потоков неполярных жидких и газовых фаз и величиной возникающего в микропорах отрицательного капиллярного давления, препятствующего проникновению в них полярной жидкой фазы. Расчетные значения оптимальных радиусов микропор находятся в диапазоне от 1 до 10 мкм. При этом в идеальном случае размеры микропор

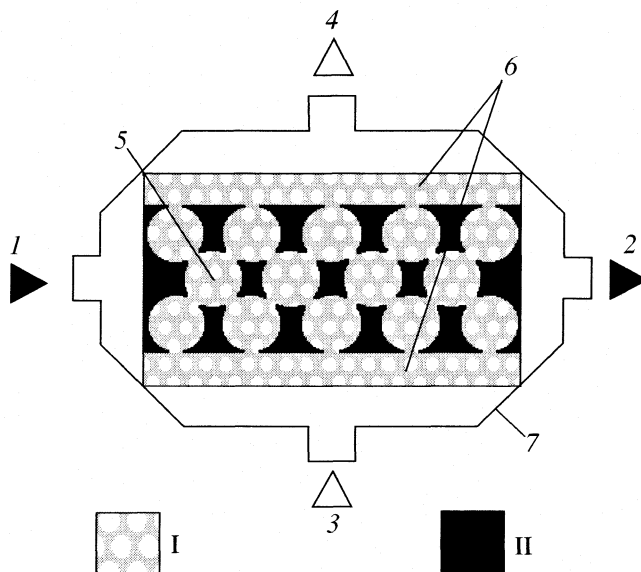


Рис. 1. Схема непрерывного хроматомембранного массообменного процесса: 1, 2 – вход и выход полярной жидкой фазы, 3, 4 – вход и выход неполярной жидкой или газовой фазы, 5 – бипористая гидрофобная матрица, 6 – мембраны, 7 – корпус хроматомембранной ячейки; I – микропористая среда, II – макропоры.

должны быть максимально близки между собой. Вопрос о том, в какой степени эти граничные условия реально выполняются при изготовлении материала, используемого в качестве бипористых матриц, оставался открытым.

Цель настоящей работы – установление пористой структуры ПТФЭ, используемого в качестве материала гидрофобных матриц для осуществления ХММП, и выяснение возможности оптимизации этой структуры с точки зрения требований к осуществлению подобных процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы бипористых матриц получали по разработанной ранее методике [5]. Для формирования микропористой структуры полимеризационный порошок-сырец различных типов ПТФЭ отжигали при температуре $385 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1.5–2 ч. Для формирования макропористой структуры отожженный блок ПТФЭ размалывали в мельнице и фракционировали с помощью сит. Отобранную фракцию засыпали в металлическую форму цилиндрической формы и подвергали повторному отжигу при тех же условиях.

Априорно принималось, что размеры микро- и макропор бипористой матрицы определяются гранулометрическим составом частиц ПТФЭ, используемого при ее изготовлении. Размеры частиц исходного порошка, полученного в результате полимеризации, определяют размеры микропор, а величина частиц пористого ПТФЭ, полученного в результате первичного отжига, размола и фракционирования, определяют размеры макропор.

Для получения бипористых матриц использовали различные типы исходного ПТФЭ. А именно, четыре типа фторопласта-4: Ф-4ПН, Ф-4ТМ, Ф-4М и Ф-4АН и наиболее распространенный тип фторопласта-4Д (Ф-4ДТ). Фторопласт-4 является продуктом суспензионной, а фторопласт-Д – эмульсионной полимеризации ПТФЭ [6]. Средний размер частиц наиболее распространенного из суспензионных полимеров фторопласта Ф-4ПН не превышал 90 мкм, а фторопласта Ф-4ТМ – 40 мкм. Фторопласт Ф-4АН представляет собой гранулы от 0.5 до 0.7 мм сфероидального типа, полученные путем агломерации фторопласта Ф-4ТМ. Фторопласт Ф-4М относится к классу модифицированных фторопластов-4 и отличается от Ф-4ПН наличием добавки (до 15%) гексафторпропилена.

Микропористую структуру однократно отожженных образцов исследовали с помощью метода ртутной порометрии [7]. В результате этих исследований было определено распределение объема пор по размерам в диапазоне от 3 нм до 30 мкм. При этом принималось допущение, что полученная микропористая структура остается неизмен-

ной при повторном отжиге в процессе формирования макропористой структуры.

Исследование пористой структуры бипористых матриц проводили с помощью метода оптической микроскопии в проходящем свете [7]. Результаты этих исследований являлась полуколичественная оценка содержания пор в диапазоне от 1 до 1000 мкм. Общую пористость (P) исследуемых образцов бипористых матриц определяли по известной формуле [8]

$$P = (1 - \rho_k / \rho_n) \times 100\%, \quad (1)$$

где ρ_k и ρ_n – кажущаяся и истинная плотность исследуемого образца матрицы. Величину ρ_k находили путем деления массы образца на его объем. Истинная плотность ПТФЭ в соответствии с литературными данными [9] составляет $(2.2 \pm 0.2) \text{ г/см}^3$.

Средний радиус макропор бипористой матрицы определяли с помощью метода фильтрации [8]. Исследуемый образец с измеренными геометрическими параметрами помещали в металлическую трубку соответствующего диаметра, и измеряли объемную скорость потока воды через трубку с образцом при постоянном перепаде давления 5000 Па (выходное давление было равно атмосферному). При данном входном давлении поры ПТФЭ, имеющие радиус менее 10 мкм, непроницаемы для воды в силу отрицательного капиллярного давления. Результат рассчитывали по формуле

$$r = (12W\eta L / \pi R^2 \Delta P)^{1/2} \quad (2)$$

r – средний радиус макропор, см; W – расход жидкости через исследуемый образец, $\text{см}^3/\text{с}$; η – вязкость воды, Па·с; L и R – длина и радиус образца, см; ΔP – перепад давления через образец, Па. Определение объемов водной и газовой фаз в твердофазной матрице при ее заполнении водной фазой проводили по изложенной ранее методике [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные дифференциальные ртутные программы однократно отожженных образцов, приготовленных из пяти различных типов ПТФЭ приведены на рис. 2 и 3. Максимум на кривой распределения объема пор по радиусам зависит от типа исходного ПТФЭ (рис. 2, 3). Значения абсциссы максимума, приходящиеся на теоретически оптимальный диапазон от 1 до 10 мкм, получены для трех типов ПТФЭ (рис. 2). При этом матрица из ПТФЭ типа Ф-4ПН больше подходит для осуществления ХММП в системе жидкость–жидкость, для осуществления которого требуются микропоры меньших размеров, а ПТФЭ типов Ф-4ТМ и Ф-4М для системы жидкость–газ, поскольку имеют максимумы распределения при больших размерах пор.

В то же время ПТФЭ типов Ф-4ДТ и Ф-4АН не могут быть рекомендованы для синтеза матриц,

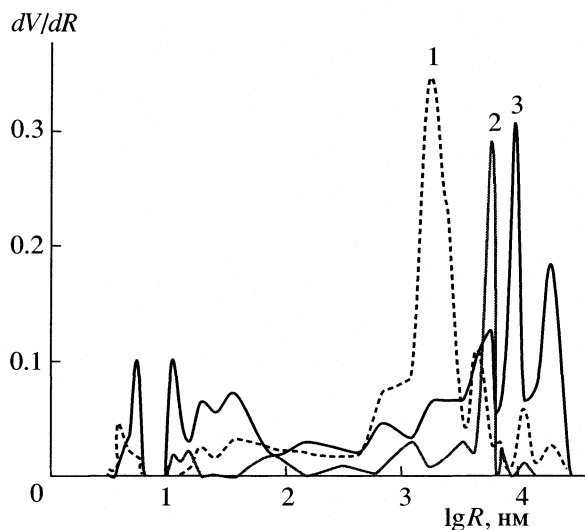


Рис. 2. Дифференциальные ртутные порограммы однократно отожженных образцов политетрафторэтилена различных типов. 1 – Ф-4ПН; 2 – Ф-4 ТМ; 3 – Ф-4М.

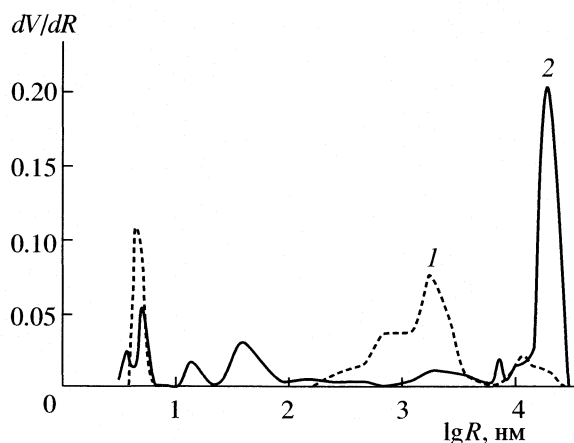


Рис. 3. Дифференциальные ртутные порограммы однократно отожженных образцов политетрафторэтилена различных типов. 1 – Ф-4АН, 2 – Ф-4ДТ.

используемых для осуществления ХММП, поскольку Ф-4ДТ имеет слишком крупные микропоры, которые будут заполняться водной фазой при минимальных входных давлениях последней, а Ф-4АН имеет дополнительный максимум на кривой распределения при $r < 10$ нм, что делает его адсорбционно-активным по отношению к выделяемым веществам и тем самым осложняет ХММП (см. рис. 3).

Характеристики макропористой структуры матриц в зависимости от типа исходного ПТФЭ и размеров частиц отожженного ПТФЭ приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, по мере увеличения размеров частиц однократно отожженного ПТФЭ происходит закономерное увеличение радиусов макропор и уменьшение пористости. При этом размеры макропор и пористость зависят не только от размеров частиц, но и от типа ПТФЭ. Очевидно, что Ф-4АН не пригоден для синтеза бипористых матриц не только из-за высокой адсорбционной способности, но и не достаточно высокой пористости. Следует отметить удовлетворительное совпадение результатов определения размеров макропор, полученных микроскопическим способом и методом фильтрации.

На основании сопоставления результатов ртутно-порометрических и микроскопических исследований можно говорить об отсутствии четкой границы между условными микропорами, через которые при осуществлении ХММП проходит поток газовой или неполярной жидкой фазы, и макропорами, по которым перемещается полярная жидкая фаза, не смачивающая гидрофобную матрицу. Это особенно заметно в случае образцов с небольшими размерами частиц однократно

отожженного ПТФЭ, для которых средний радиус условных макропор имеет тот же порядок величины, что максимум на порограммах однократно отожженных образцов.

Поры, имеющие радиус в диапазоне от 0.5 до 10 мкм, в зависимости от давления полярной жидкости будут выступать либо в качестве транспортных каналов для потока газовой или неполярной жидкой фазы (при относительно низких давлениях полярной фазы), либо будут заполняться полярной фазой и выступать в качестве транспортных каналов для нее. Капиллярное давление (p_c), препятствующее поступлению полярной жидкости в поры твердофазной матрицы, связано с радиусом круглого цилиндрического капилляра уравнением [7]

$$p_c = 2\sigma \cos \theta / r, \quad (3)$$

где p_c – капиллярное давление, Па (Н/м^2); σ – поверхностное натяжение жидкости на границе с газом (Дж/м^2); θ – краевой угол смачивания твердого тела жидкостью в присутствии газа; r – радиус капилляра, м.

Подставив в уравнение (3) известные [7] при 20°C значения поверхностного натяжения воды ($\sigma = 0.072 \text{ Дж/м}^2$) и косинуса краевого угла смачивания ПТФЭ водой ($\cos \theta = -0.31$), получаем выражение для капиллярного давления в системе ПТФЭ – вода-газ в зависимости от радиуса пор

$$p_c = 0.44/r, \quad (4)$$

где p_c выражено в атм, а r – в мкм, т.е. при $r = 1$ мкм величина $p_c = 0.44$ атм.

Таким образом, в соответствии с (4) при увеличении избыточного давления водной фазы с 0.01 до 1.0 атм, нижняя граница диапазона радиусов пор заполняемых водной фазой смещается с 44 до 0.44 мкм. Подобный вывод хорошо согласуется с результатами измерения объемов водной фазы,

Таблица 1. Результаты порометрических исследований твердофазных матриц, приготовленных из различных типов ПТФЭ

l , мм	Δr , мкм	r , мкм	P , %
Ф-4ПН (2)			
0.25–0.5	15–85	18	81.2
0.5–1.0	25–190	28	80.1
1.0–2.0	35–220	44	79.2
Ф-4ТМ (5)			
0.25–0.5	2–50	12	78.9
0.5–1.0	5–120	35	78.2
1.0–2.0	60–180	65	76.0
Ф-4М (9)			
0.25–0.5	1–60	5	74.4
0.5–1.0	5–220	11	73.6
1.0–2.0	10–300	25	73.5
Ф-4АН (0.4)			
0.25–0.5	10–60	17	58.5
0.5–1.0	30–90	32	57.3
1.0–2.0	35–220	42	54.4
Ф-4ДТ (19)			
0.25–0.5	2–40	7	74.7
0.5–1.0	5–75	18	74.1
1.0–2.0	10–120	24	72.1

Обозначения: l – размеры частиц однократно отожженного ПТФЭ, Δr – основной диапазон радиусов макропор, наблюдаемый микроскопическим методом; r – средний радиус макропор, полученный методом фильтрации; величина в скобках – радиус микропор, соответствующий максимуму распределения пор для однократно отожженного ПТФЭ, мкм.

Таблица 2. Доля объема водной фазы (V_L) от общего свободного объема твердофазной матрицы из Ф-4М в зависимости от избыточного давления водной фазы (p_L)

l , мм	V_L , %		
	$p_L = 0.01$ атм	$p_L = 0.1$ атм	$p_L = 1.0$ атм
0.25–0.5	33	44	76
0.5–1.0	39	51	78
1.0–2.0	42	54	80

Обозначения см. табл. 1.

находящейся в пористой твердофазной матрице, в зависимости от избыточного давления водной фазы (табл. 2). Как видно из табл. 2 доля объема

водной фазы в гидрофобной пористой матрице увеличивается по мере увеличения избыточного давления водной фазы в результате заполнения пор меньшего радиуса.

Относительно небольшие (1–50 мкм) размеры макропор, выступающих в качестве транспортных каналов при движении водной фазы, обуславливают высокую эффективность межфазного обмена в ХММП за счет сокращения диффузионного пути выделяемых из жидкой фазы компонентов из глубины потока к поверхности межфазного контакта. С этой точки зрения блочные пористые носители, используемые при осуществлении ХММП, выгодно отличаются от гранулированных сорбентов, применяемых в ВЭЖХ, где для достижения тех же размеров транспортных каналов приходится прибегать к уменьшению размеров частиц насадок и, как следствие, работать при очень высоких входных давлениях жидкости, которые в свою очередь приводят к уплотнению насадок и дополнительному увеличению из сопротивления потоку жидкости.

Выражаем благодарность Е.И. Мартыновой и М.А. Романовой за методическую помощь при проведении порометрических исследований.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку настоящей работы (код проекта № 03-03-32328).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moskvina L.N. // J.Chromatogr. 1994. V. A 669. P. 81.
2. Москвин Л.Н., Родинков О.В., Катрузов // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 8. С. 835.
3. Москвин Л.Н. // Российский хим. журн. 1996. № 1. С. 67.
4. Родинков О.В., Москвин Л.Н., Папсуева А.Г. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1638.
5. Преображенский Б.К., Калямин А.В., Лилова О.М. и др. // Радиохимия. 1968. Т. 10. № 3. С. 375.
6. Пугачев А.К., Росляков О.А. Переработка фторопластов в изделия. Л.: Химия. 1987. С. 63.
7. Плачев Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Л.: Химия, 1988. 176 с.
8. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия. 1989. 464 с.
9. Горина А.А., Сырку Т.Д., Уколова Л.С. Пористые фторопласты. Обзорная серия. Пластические массы и смолы. М.: НИИТЭХИМ, 1975. 80 с.
10. Родинков О.В., Гумеров М.Ф., Москвин Л.Н. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 11. С. 3128.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ПРОНИЦАЕМОСТЬ МОНОЛИТНЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2005 г. А. А. Королев, Т. П. Попова, В. Е. Ширяева, А. А. Курганов

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: kurganov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 18.02.2004 г.

Проницаемость капиллярной колонки, заполненной монолитным слоем пористого силикагеля, исследована с использованием гелия в качестве газа-носителя. Показано, что пористая структура силикагеля, синтезированного непосредственно в капилляре и заполняющего все его внутреннее пространство, оказывает такое же сопротивление потоку газа-носителя, как если бы капилляр был плотно упакован сферическими частицами с диаметром 27 мкм. Установлено, что поскольку, согласно электронной микроскопии, структура силикагельного монолита сформирована частицами, не превышающими в диаметре 2 мкм, то это указывает на очень высокую пористость монолитного слоя. Этот вывод подтвержден прямым определением межгранульного объема, который составляет 84% всего геометрического объема слоя; для сравнения, межгранульный объем плотно упакованных сферических частиц составляет только ~40% общего объема.

Хроматографическая колонка является основной любой хроматографической системы, и ее качество определяет разделяющую способность хроматографической системы. Современная газовая хроматография использует, в основном, полые капиллярные колонки с тонким слоем стационарной фазы, нанесенным на стенки колонки. Как известно, эффективность открытых капиллярных колонок возрастает обратно пропорционально их внутреннему диаметру [1] и для достижения более высокой разрешающей способности предпочтительно использовать колонки малого внутреннего диаметра. Однако с уменьшением диаметра полых капиллярных колонок ухудшаются емкостные характеристики колонки и возникают проблемы с детектированием разделенных компонентов. Кроме того, колонки малого диаметра оказывают значительное сопротивление потоку подвижной фазы и требуют применения повышенного давления для того, чтобы обеспечить оптимальную скорость потока газа-носителя. Это, в свою очередь, вызывает определенные технические сложности, особенно при введении пробы, поскольку стандартные газохроматографические приборы (ГХ) рассчитаны на применение давления не превышающего 10 атм. Таким образом, современные ГХ-приборы используют с капиллярными колонками, имеющими диаметр 100–500 мкм и обладающих эффективностью ~7000 теоретических тарелок на метр длины [2]. Благодаря низкому сопротивлению потоку газа-носителя такие колонки могут использоваться при длине до 100 и более метров, что обеспечивает высокую суммарную разделяющую способность системы. В то же время использование

столь длинных разделяющих колонок приводит к увеличению продолжительности разделения и исключает возможность миниатюризации газохроматографической системы.

В противоположность газовой хроматографии, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) использует практически исключительно заполненные колонки, в которых роль стационарной фазы выполняет мелкодисперсный твердый сорбент [3]. Эффективность таких колонок возрастает обратно пропорционально диаметру частиц сорбента. Однако использование сорбентов очень мелкого зренения вызывает те же проблемы, что и в газовой хроматографии: высокое сопротивление потоку подвижной фазы требует применения очень высоких давлений. Несмотря на то, что для сорбентов с размером зерна 1.5 мкм и менее в литературе описано использование сверх высоких давлений до 1500 атм [4, 5], сегодня применяются материалы с размером частиц не менее 3–5 мкм. Колонки, заполненные такими сорбентами, имеют эффективность 100000–150000 теоретических тарелок на метр длины, но, вследствие ограничения по давлению для коммерческих приборов (не более 500 атм), реальная длина используемых колонок не превышает 15–25 см [3].

В последние годы внимание исследователей привлекли так называемые монолитные колонки [6, 7]. В отличие от обычных заполненных колонок, в которых сферические частицы сорбента плотно упакованы друг к другу (в идеале хроматографисты стремятся к плотнейшей гексагональной упаковке), в монолитных колонках частицы сорбента находятся друг от друга на значительно большем расстоянии и оказывают значительно

меньшее сопротивление потоку подвижной фазы, чем слой плотно упакованных частиц. Безусловно, такая структура слоя сорбента не могла бы быть стабильной, если бы все частицы сорбента не были связаны друг с другом в единую систему – монолит, который и обеспечивает устойчивость слоя сорбента. Фактически монолитный сорбент представляет собой макропористый полимер, заполняющий все внутреннее пространство хроматографической колонки. Полимер может иметь как органическую (полистирол, полиакрилаты и т.д.), так и неорганическую (силикагель) природу. Макропоры, внутри монолитного слоя полимера, образуют единую связанную транспортную систему, по которой перемещается подвижная фаза. Благодаря хорошо отработанной технологии приготовления монолитных полимеров, размер, как транспортных каналов, так и полимерных частиц, образующих скелет монолитного слоя, могут варьироваться в широких пределах [7]. Исследование монолитных колонок было активно проведено в жидкостной хроматографии и они даже были коммерциализованы фирмой Мерк (Дармштадт, Германия) [8]. В то же время о применении монолитных колонок в газовой хроматографии имеется лишь единственная публикация [9], посвященная скорее вопросам приготовления колонок, чем исследованию их хроматографических характеристик. Невысокая эффективность колонки, наблюдавшаяся при разделении смесей методом ГЖХ [9], резко контрастирует с данными, сообщаемыми для монолитных колонок в ВЭЖХ [6, 7]. Чтобы прояснить это расхождение нами предпринято систематическое изучение монолитных колонок в газовой хроматографии. В предлагаемом исследовании будут представлены данные по изучению проницаемости и пористости монолитных колонок в условиях газовой хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты были проведены на хроматографе ЛХМ-8, модернизированным для работы при повышенном давлении газа-носителя. С этой целью стандартное устройство ввода пробы (инжектор) было заменено на шестиходовой кран дозатор (фирма Valco, Basel, Switzerland) с объемом дозирующей петли 5 мкл, для регулировки расхода газа-носителя и измерения расхода и давления в газовую линию хроматографа были встроены электронный регулятор и измеритель расхода газа Е-700 и пьезоэлектрический датчик давления Р-40 (фирма Broonkvest, Amsterdam, Holland).

Капиллярная колонка длиной 115 см и внутренним диаметром 100 мкм была любезно предоставлена в наше распоряжение проф. Н. Танака (Технологический институт г. Киото, Япония). По данным проф. Н.Танака колонка заполнена

силикагельным монолитом с размером частиц, образующих скелет монолита, 1.3 мкм и размером транспортных пор 2.5 мкм. Колонка использовалась в экспериментах без какой-либо дополнительной обработки.

Эксперименты были проведены с использованием гелия в качестве газа-носителя в интервале температур 20–70°C. В качестве сорбатов использовали смесь углеводородов – метан, этан, пропан, *n*-бутан, *изо*-бутан, выход которых из колонки фиксировался пламенно-ионизационным детектором. Обработка полученных результатов выполнена с применением программы Origin (версия 7).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные в литературе данные по проницаемости монолитных колонок с использованием конденсированных подвижных фаз (ВЭЖХ) показывают, что сопротивление потоку у этих материалов на 1.5–2 порядка ниже, чем у колонок, заполненных микросферическими частицами с диаметром 3–5 мкм [7]. Соответственно, давление, необходимое для достижения оптимальной скорости подвижной фазы, на этих колонках также было заметно ниже, чем на заполненных колонках.

В ГЖХ оптимальная скорость газа-носителя для капиллярных полых колонок составляет порядка 1 мл/мин и мы ожидали, что такой расход будет достигнут для монолитной колонки при незначительном превышении давления по сравнению с таковым для полых капиллярных колонок. Однако, как видно из рис. 1а, расход порядка 1 мл/мин достигается на монолитной колонке лишь при давлении ~35 атм. Это давление заметно превосходит параметры, используемые в рутинной ГЖХ, и потребовало соответствующей модернизации оборудования. Модернизация, прежде всего, коснулась узла ввода пробы, поскольку ни стандартные шприцы, ни стандартные инжекторы не способны обеспечить воспроизводимый ввод пробы при таких давлениях. Замена обычного инжектора с резиновой прокладкой на петлевой кран-дозатор позволила обеспечить воспроизводимый ввод пробы до 100 атм, что явилось вполне достаточным для данной работы. Зависимость объемного расхода газа-носителя (F_0), измеренного на выходе из колонки, от перепада давления на колонке с учетом сжимаемости газа, описывается уравнением, предложенным Халашем [10]

$$\Delta p(P + 1)/2 = L\eta F_0/SB_0, \quad (1)$$

где Δp – разность давлений на входе (p_i) и выходе (p_0) из колонки, P – относительное давление (p_i/p_0), L – длина колонки, η – вязкость подвижной фазы, F_0 – объемный расход подвижной фазы на выходе из колонки, S – площадь поперечного се-

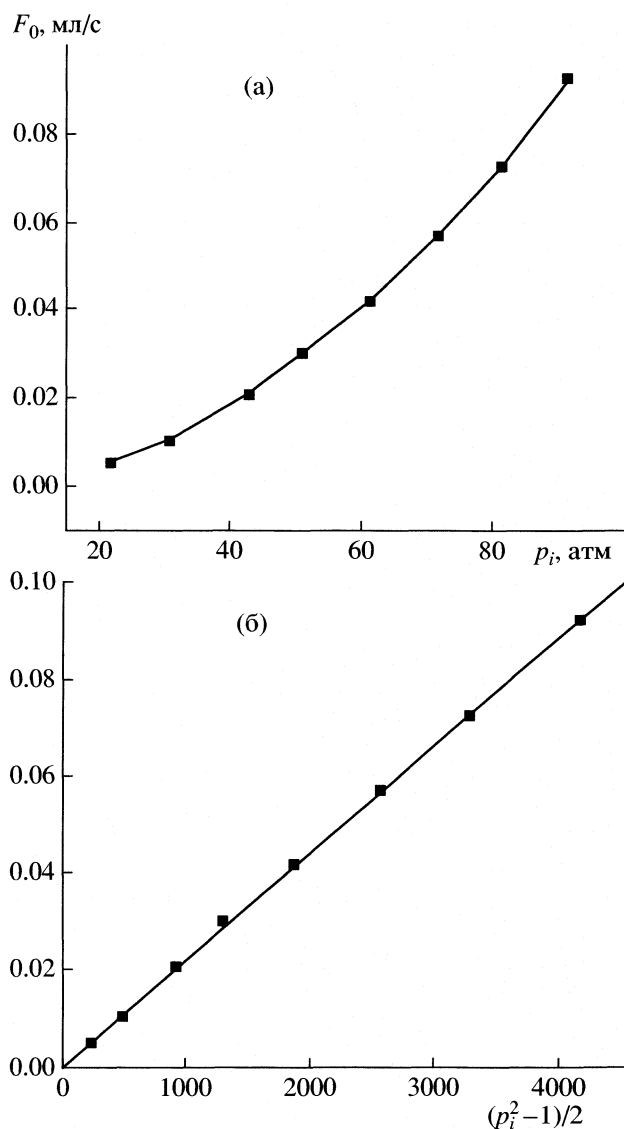


Рис. 1. Зависимости расхода гелия (F_0) на выходе монолитной колонки от: а – давления газа-носителя на входе в колонку (p_i) и б – от приведенного параметра $(p_i^2 - p_0^2)/p_0$.

чения колонки, доступная подвижной фазе, B_0 – удельная проницаемость колонки.

Согласно (1) должна существовать линейная зависимость между объемным расходом газа-носителя на выходе из колонки и параметром в левой части. Последний можно преобразовать к виду

$$\Delta p(P+1)/2 = (p_i^2 - p_0^2)/2p_0. \quad (2)$$

Учитывая, что давление на выходе из колонки равно атмосферному (т.е. $p_0 \approx 1$ атм), то, в случае сохранения идеального поведения газа-носителя, мы должны наблюдать линейную зависимость между объемным расходом подвижной фазы и

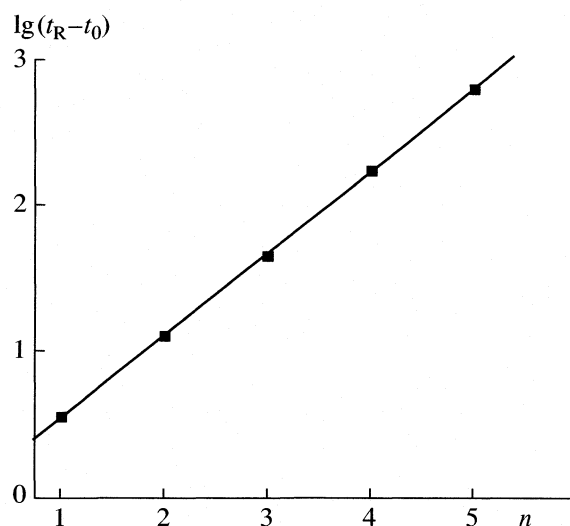


Рис. 2. Зависимость логарифма исправленного времени удерживания гомологов метана C_1-C_5 от числа атомов углерода в молекуле при давлении гелия на входе в колонку 51.6 атм.

параметром $(p_i^2 - 1)/2$. Как видно из рис. 1б, такая зависимость действительно наблюдается с хорошей точностью во всем изученном диапазоне давлений. Это позволяет, используя уравнение (1), рассчитать из графика (рис. 2) произведение SB_0 , которое оказалось равным $(0.50 \pm 0.02) \times 10^{-12} \text{ см}^4$. Однако получить отдельно значения доступной площади поперечного сечения (S) и удельной проницаемости (B_0) из этой зависимости невозможно. Для того чтобы разделить параметры в произведении SB_0 , необходимо определить среднюю линейную скорость газа-носителя в колонке ($\bar{u}$). В практике газовой хроматографии для этой цели обычно используется один из двух приемов [11, 12]: либо определяют время удерживания так называемого “неудерживаемого” компонента (обычно один из перманентных газов), либо экстраполируют полулогарифмическую зависимость времени удерживания гомологов от числа атомов углерода в молекуле сорбата к гипотетическому гомологу с нулевым числом атомов углерода. Первый из этих методов требует специального оборудования (катарометр для капиллярных колонок), которого не было в нашем распоряжении, и, кроме того, свойства силикагелевого монолита в газовой хроматографии практически не изучены и нет гарантии, что перманентные газы не будут удерживаться на его поверхности. В связи с этим мы воспользовались вторым приемом, чтобы определить линейную скорость газа-носителя в колонке.

Зависимость логарифма исправленного времени удерживания сорбата от числа атомов углерода в молекуле в ряду гомологов дается выраже-

Параметры уравнения (1) и характеристики капиллярной колонки при различных давлениях

p_i , атм	t_R , с	t_0 , с	a	b	$B_0 \times 10^{-9}$, см ²	$S \times 10^{-5}$, см ²
21.4	29	18.92	0.50	0.50	8.36	5.9
42.0	15	10.67	0.09	0.55	7.55	6.6
51.6	13	9.48	-0.004	0.55	6.92	7.2
61.8	11	7.44	0.039	0.51	7.36	6.7
					(7.5 ± 0.6)	(6.6 ± 0.5)

Примечание. В скобках приведены средние значения величин $\pm$ стандартные отклонения; t_R – время удерживания метана.

нием [11] и широко используется в газовой хроматографии для различного рода расчетов

$$\lg(t_R - t_0) = a + bC, \quad (3)$$

где t_R и t_0 – времена удерживания сорбата и “неудерживаемого” компонента, соответственно, C – число атомов углерода в молекуле сорбата, a и b – константы. Следует, однако, иметь ввиду, что это чисто эмпирическая зависимость, не имеющая теоретического обоснования. Более того, трудно даже предположить какой физический смысл несет данная корреляция. Ведь согласно (3) гипотетическое соединение, не содержащее атомов углерода (a , следовательно, и никаких других атомов тоже), тем не менее, удерживается сорбентом сильнее, чем “неудерживаемый” компонент, который движется со скоростью газа-носителя. Разница в удерживании гипотетического и “неудерживаемого” компонентов ($t_R - t_0 = 10^a$) определяется величиной параметра a , находимого из линейной корреляции (3).

Параметры (3), определенные нелинейной аппроксимацией экспериментальных данных для разных давлений газа-носителя на входе в колонку, представлены в таблице. Параметр b для всех давлений сохраняет примерно постоянное значение 0.52 ± 0.03 , тогда как величина a варьируется в широких пределах (таблица). Тем не менее, с найденными значениями параметров a , b и t_0 зависимость t_R от числа атомов углерода в молекуле сорбата действительно становится прямолинейной (для примера на рис. 2 приведена зависимость при давлении 51.6 атм), что позволяет определить время удерживания “неудерживаемого” компонента и разделить параметры S и B_0 , используя, выводимое из (1), соотношение

$$\Delta p j' = L \eta \bar{u} / B_0, \quad (4)$$

где $j' = [3(P^2 + 1)^2(P - 1)] / [4(P^3 - 1)]$, фактор сжимаемости Халаша [10, 11] и $\bar{u}$ – средняя скорость движения газа-носителя.

Найденные величины B_0 и S приведены в таблице, из которой также видно, что время удерживания “неудерживаемого” компонента заметно отличается от времени удерживания (t_R) метана, ко-

торый часто также используется в качестве “неудерживаемого” маркера.

Сравнивая удельную проницаемость (B_0) монолитной колонки с удельной проницаемостью полый капиллярной колонки такого же поперечного сечения ($B_0 = 26 \times 10^{-7}$ см²), отметим, что монолитная колонка оказывает на три порядка более высокое сопротивление потоку подвижной фазы, чем полый капилляр. В то же время, если сравнить площадь поперечного сечения монолитной колонки, доступную для подвижной фазы (таблица), с площадью сечения исходного капилляра с диаметром 100 мкм ($S = 0.00785$ мм²), то видно, что монолитный слой обладает очень высокой пористостью: 84.4% площади поперечного сечения капилляра доступны для протекания подвижной фазы и лишь 15.6% процентов заняты силикагелем. Эта пористость даже выше, чем у наиболее пористых полимерных сорбентов, используемых обычно в эксклюзионной хроматографии (пористость ~65–75%).

Удельная проницаемость заполненных колонок, как известно, соотносится с размером частиц, заполняющих колонку, согласно уравнению [10]

$$B_0 = d_p^2 / 1012. \quad (5)$$

Если найденную для монолитной колонки удельную проницаемость подставить в эту формулу, то получится размер частиц 27 мкм. Таким образом, несмотря на то, что монолитный слой сформирован из частиц силикагеля размером ~2 мкм, транспортные поры внутри монолитного слоя соответствует таковым, образующимся в слое сорбента, сформированного частицами, имеющими диаметр 27 мкм. Этот результат является очень обнадеживающим, поскольку он предполагает, что оптимальные условия хроматографирования сорбатов на монолитной колонке, сформированной силикагельными частицами с размером ~2 мкм, будут достигнуты уже при значительно более низком давлении чем, если бы эта колонка была заполнена равными по диаметру микросферами силикагеля. Результаты экспериментов по проверке этого предположения будут приведены в последующих публикациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Giddings J.C.* Unified Separation Science. N.Y.: Wiley-Interscience, 1993.
2. *Гуошон Ж., Гуйемен К.* Количественная газовая хроматография. Часть 1. М.: Мир, 1991.
3. *Snyder L. R., Kirkland J.J.* Introduction to Modern Liquid Chromatography. N.Y.: Wiley-Interscience, 1979.
4. *Xiang Y., Yan B., Yue B., McNeff C. et al.* // J. Chromatogr. A. 2003. V. 983. P. 83.
5. *MacNair J., Patal K., Jorgenson J.* // Anal. Chem. 1999. V. 71. P. 700.
6. *Ishizuka N., Minakuchi H., Nakanishi K. et al.* // Ibid. 2000. V. 72. P. 1275.
7. *Motokawa M., Kobayashi H., Ishizuka N. et al.* // J. Chromatogr. A. 2002. V. 961. P. 53.
8. *Sinz K., Cabrera K.* // LC-GC Int. 2001. V. 6. P. 24.
9. *Sykora D., Peters E., Svec F., Frichet J.* // Macromol. Mater. Eng. 2000. V. 275. P. 42.
10. *Halaz I., Hartman K., Heine E.* // Gas Chromatography (Brighton Symposium 1964). Institute of Petroleum. L., 1965. P. 38.
11. *Ettre L., Hinshaw J., Rohrshneider L.* Grundbegriffe und Gleichungen der Gaschromatographie. Heidelberg: Hutig, 1995.
12. *Grob R.* Modern Praxis of Gas Chromatography. N.Y.: Wiley-VCH, 1995.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.123.4:547.65

ЭКСТРАКЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ БИНАРНЫМИ СМЕСЯМИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

© 2005 г. П. Т. Суханов, Я. И. Коренман, А. С. Губин

Воронежская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию 23.03.2004 г.

Изучена экстракция фенол- и нафтолсульфокислот бинарными смесями растворителей (этилацетат, гексан, изопропиловый, *n*-бутиловый и диацетоновый спирты, циклогексанон, метилэтилкетон, ацетон). Интерпретирован механизм синергетического эффекта. На примере смеси ацетон – диацетоновый спирт исследовано влияние числа и природы заместителей в ароматическом цикле кислоты на количественные характеристики экстракционных систем. Установлен состав и определены константы образования экстрагируемых комплексов.

Экстракция фенолов и нафтолов смесями растворителей изучена весьма обстоятельно [1–4]. Установлены некоторые общие закономерности процесса, рассчитаны константы образования смешанных сольватов, интерпретированы синергетический и антагонистический эффекты. Экстракция смесями растворителей ароматических сульфокислот изучена значительно меньше [4, 5]. Цель работы – установление закономерностей экстракции фенол- и нафтолсульфокислот бинарными смесями гидрофильных (этилацетат, изопропиловый, *n*-бутиловый и диацетоновый спирты, циклогексанон, метилэтилкетон, ацетон) растворителей, а также смесями гидрофобного (гексан) и гидрофильного растворителей из водно-солевых растворов (сульфат аммония).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводили методом изомолярных серий при постоянных концентрациях сульфокислот и высаливателя в водном растворе. Изучали распределение 1-нафтол-4-сульфокислоты (1Н4СК), 1-нафтол-5-сульфокислоты (1Н5СК), 2-нафтол-6-сульфокислоты (2Н6СК), 1-нафтол-3,8-дисульфокислоты (1Н38СК), 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты (2Н68СК), 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты (1А2Н4СК), 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислоты (1А8Н24СК), 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоты (1А8Н36СК), 1-амино-8-нафтол-4,6-дисульфокислоты (1А8Н46ДСК), 2-аминофенол-4-сульфокислоты (2АФ4СК), 5-сульфосалициловой кислоты (5ССК), 3-амино-5-сульфосалициловой кислоты (3А5ССК) в системах бинарная смесь растворителей – раствор сульфата аммония. Исходные концентрации кислот на уровне 10^{-4} моль/дм³ исключали их самоассоциацию в водно-солевой и органической фазах.

Препараты сульфокислот дважды перекристаллизовывали из гексана и идентифицировали по молярным коэффициентам светопоглощения. Растворители (за исключением ацетона и изопропилового спирта) дважды дистиллировали, идентифицировали по показателям преломления. Остальные реагенты (серная кислота, нитрит натрия, хлорид железа (III), сульфат аммония) квалификации “ч.д.а.”, изопропиловый спирт и ацетон – “ос.ч.”. Компоненты фотометрических реагентов готовили по известным методикам [6].

К водному раствору сульфокислоты добавляли кристаллический сульфат аммония до получения практически насыщенного раствора (43 мас. %). Отбирали 10 см³ полученного водно-солевого раствора, добавляли 1 см³ смеси растворителей, экстрагировали на вибросмесителе 10 мин в термостатируемых сосудах при $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Предварительно установлено, что в течение этого времени достигается межфазное равновесие. После разделения фаз находили концентрацию сульфокислот в водном растворе по реакции нитрозирования (нафтолсульфокислоты) или по реакции с FeCl_3 (5ССК, 3А5ССК) [6].

Коэффициент распределения (D) устанавливали при постоянной ионной силе раствора ($I_c = 14.28$) и рассчитывали по уравнению

$$D = [(A - A_p)/A_p](V_b/V_0),$$

где A и A_p – оптические плотности раствора до и после экстракции соответственно; V_0 и V_b – объемы равновесных органической и водной фаз, см³ (предварительно установлено соблюдение основного закона светопоглощения).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получено 56 изотерм экстракции 12 сульфокислот бинарными смесями растворителей. При экс-

Таблица 1. Коэффициенты распределения сульфокислот между органическим растворителем и насыщенным раствором сульфата аммония ($n = 6$, $P = 0.95$)

Сульфо-кислота	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1Н4СК	0	7.50 ± 0.41	33.8 ± 1.5	34.8 ± 1.3	35.6 ± 2.1	56.1 ± 2.5	243 ± 7	270 ± 8
1Н5СК	0	8.11 ± 0.30	34.0 ± 1.1	35.1 ± 0.7	36.2 ± 0.9	55.6 ± 0.7	247 ± 5	269 ± 7
2Н6СК	0	8.10 ± 0.25	32.7 ± 1.2	34.9 ± 0.7	37.0 ± 2.0	54.7 ± 1.8	239 ± 7	265 ± 7
1Н38СК	0	3.82 ± 0.21	15.1 ± 0.9	15.2 ± 1.4	17.9 ± 0.5	28.3 ± 0.9	109 ± 5	110 ± 4
2Н68СК	0	3.21 ± 0.30	15.1 ± 1.2	15.0 ± 1.2	16.6 ± 0.7	28.9 ± 1.1	107 ± 3	110 ± 5
1А2Н4СК	0.50 ± 0.08	10.1 ± 0.7	41.2 ± 2.2	43.6 ± 2.2	45.1 ± 2.1	67.4 ± 1.6	272 ± 8	269 ± 8
2АФ4СК	0	8.11 ± 0.22	34.4 ± 1.1	35.1 ± 1.1	38.8 ± 2.2	56.5 ± 2.1	253 ± 8	262 ± 11
1А8Н24СК	0	6.10 ± 0.12	22.1 ± 0.8	25.1 ± 1.2	27.8 ± 1.5	35.1 ± 1.4	127 ± 5	127 ± 6
1А8Н36СК	0	6.12 ± 0.30	22.8 ± 1.0	24.7 ± 1.0	28.2 ± 1.2	30.5 ± 1.6	128 ± 5	134 ± 7
1А8Н46СК	0	5.73 ± 0.21	21.0 ± 1.0	25.4 ± 1.2	26.8 ± 0.5	32.6 ± 1.6	131 ± 6	132 ± 4
ССК	0	0.05 ± 0.001	0.77 ± 0.11	1.2 ± 0.1	1.51 ± 0.06	1.5 ± 0.1	12.0 ± 1.2	15.1 ± 0.9
3А5ССК	0	0.68 ± 0.05	1.81 ± 0.07	2.80 ± 0.11	5.23 ± 0.31	67.5 ± 3.5	45.1 ± 2.5	47.8 ± 3.1

Обозначения растворителей: I – гексан, II – этилацетат, III – метилэтилкетон, IV – циклогексанон, V – изопропиловый спирт, VI – *n*-бутиловый спирт, VII – диацетоновый спирт, VIII – ацетон.

тракции смесями (кроме гексан – спирт и кетон – спирт) установлена аддитивность коэффициентов распределения (механизмы экстракции индивидуальным растворителем и смесью растворителей идентичны). Для таких систем коэффициенты распределения рассчитывали по уравнению

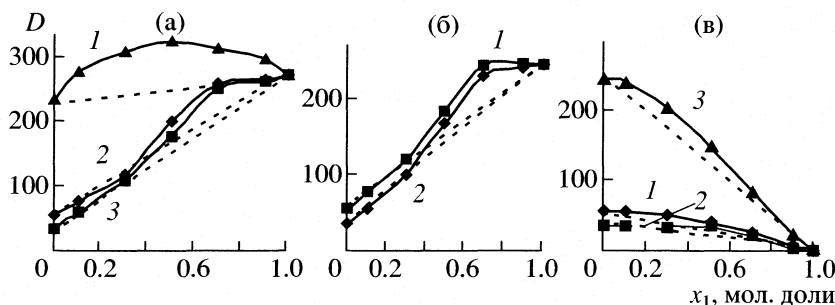
$$D_{\text{ад}} = D_1 n_1 + D_2 (1 - x_1),$$

где $D_{\text{ад}}$ – коэффициент распределения при экстракции смесью растворителей, D_1 и D_2 – коэффициенты распределения в системах с индивидуальными растворителями, x_1 – мольная доля одного из растворителей в смеси.

В табл. 1 приведены коэффициенты распределения сульфокислот между органическими растворителями и раствором сульфата аммония, по которым вычисляли $D_{\text{ад}}$. При экстракции смесями ацетон (VIII) – изопропиловый (V) или *n*-бутиловый (VI) спирт, а также смесями диацетоновый

спирт (VII) – циклогексанон (IV), метилэтилкетон (III), V и VI зависимость коэффициентов распределения от содержания более активного компонента описывается S-образными кривыми. На примере 1Н5СК обобщены некоторые закономерности распределения сульфокислот (рисунок). При экстракции смесями, содержащими до 0.3 мол. доли ацетона (диацетонового спирта), коэффициенты распределения аддитивны. В интервале 0.3–1.0 мол. доли ацетона (диацетонового спирта) экстракция описывается типичными синергетическими кривыми. Увеличение содержания ацетона (диацетонового спирта) в смеси свыше 0.8 мол. доли практически не влияет на коэффициенты распределения.

Характер изотерм экстракции позволяет сделать вывод о влиянии содержания воды в экстрактах на полноту извлечения высокогидратированных сульфокислот. Ранее установлено, что в равновесных системах вода – гидрофильный



Синергетический эффект при экстракции 1-нафтол-5-сульфокислоты бинарными смесями растворителей на основе ацетона (а), диацетонового спирта (б), гексана (в). Второй компонент смеси: 1 – *n*-бутиловый, 2 – изопропиловый, 3 – диацетоновый спирт. Пунктир – линия аддитивности.

Таблица 2. Коэффициенты синергетности (S) при экстракции 1-нафтол-5-сульфокислоты смесями ацетона или диацетонового спирта с растворителями III–VII (см. табл. 1)

x_1	V	VI	VII	III	IV	V	VI
	ацетон			диацетоновый спирт			
0.5	0.06	0.11	0.10	0.17	0.13	0.05	0.13
0.7	0.13	0.12	0.08	0.09	0.10	0.11	0.11
0.9	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.05

Примечание. В смеси ацетон – VII при $x_1 = 0.1$ и 0.3 мол. доли значения $S = 0.05$ и 0.09 соответственно.

Таблица 3. Сольватные числа (m , n), константы образования (K) и состав комплексов при экстракции 1-нафтол-5-сульфокислоты смесями растворителей А–В

В	n, m	K	Состав	В	n, m	K	Состав
VII*	$n = 0.40$	0.39	Gt ₂ AB	VI	1.39	5.1	Gt ₂ AB ₃
VII**	$m = 0.46$	0.25	Gt ₂ AB	V	1.15	8.0	Gt ₂ AB
V	$n = 1.45$	14.1	Gt ₂ AB ₃	IV	1.25	8.3	Gt ₂ AB
VI	$n = 1.44$	6.9	Gt ₂ AB ₃	III	1.22	8.5	Gt ₂ AB

* Избыток А (ацетон), ** избыток В (диацетоновый спирт).

Таблица 4. Коэффициенты распределения (D) сульфокислот в системе 0.5 мол. доли ацетона – 0.5 мол. доли диацетонового спирта – насыщенный раствор сульфата аммония, ($n = 6$, $P = 0.95$)

Сульфокислота	D	Сульфокислота	D
1Н4СК	320 ± 11	2АФ4СК	200 ± 10
1Н5СК	322 ± 12	1А8Н24СК	153 ± 9
2Н6СК	310 ± 11	1А8Н36СК	167 ± 8
1Н38СК	120 ± 7	1А8Н46СК	159 ± 9
2Н68СК	135 ± 7	5ССК	18.0 ± 2.1
1А2Н4СК	360 ± 16	3А5ССК	52.0 ± 3.8

растворитель в отличие от других систем экстракты на основе ацетона или диацетонового спирта содержат максимальное количество воды [7]. При относительно невысоком количестве воды (в смеси содержится до 0.3 мол. доли ацетона или диацетонового спирта) синергизм практически отсутствует, увеличение содержания ацетона (диацетонового спирта) повышает количество воды в экстракте, синергетический эффект усиливается. Предположение о влиянии воды на синергизм подтверждается при экстракции сульфокислот смесями ацетон – диацетоновый спирт (рисунок): изотермы описываются синергетическими кривыми с максимумом, соответствующим эквимольному содержанию растворителей. Количество воды в экстракте достаточно велико,

что способствует возрастанию коэффициентов распределения сульфокислот (точнее, их гидратов) по сравнению с аддитивной величиной.

Сульфокислоты – сильные электролиты, можно предположить образование в экстракте ассоциатов, например, для 1Н5СК:



где m , x , p и n – стехиометрические коэффициенты, А и В – компоненты смеси растворителей. Синергизм количественно оценивали по коэффициентам синергетности (S) [8]. Коэффициенты S для 1Н5СК при экстракции смесями ацетон (диацетоновый спирт) с различными растворителями приведены в табл. 2. В системах с диацетоновым спиртом при эквимольном соотношении растворителей коэффициенты S максимальны при экстракции смесями, содержащими III, IV и VI. При содержании в смесях 0.5–0.7 мол. доли ацетона коэффициенты S находятся в интервале 0.06–0.13. Увеличение содержания ацетона и диацетонового спирта в смесях свыше 0.8 мол. доли нивелирует изменения коэффициентов S , которые находятся в пределах 0.02–0.05.

Коэффициенты x и p методом изомольных серий установить невозможно. Обозначим гидрат сульфокислоты через Gt, вычислим константы образования экстрагируемого комплекса (K), сольватные числа m и n [9]:

$$\lg(D'/D - 1) = \lg K + n \lg[A]_0,$$

$$\lg(1 - D/D') = \lg K + m \lg[B]_0,$$

где D' и D – коэффициенты распределения кислоты при экстракции смесью растворителей и индивидуальным растворителем; А и В – более и менее активные растворители смеси соответственно. Константы образования гидратосольвата и сольватные числа, а также состав экстрагируемого комплекса приведены в табл. 3. Прочность комплексов при экстракции 1Н5СК изменяется в ряду VIII–V > VII–V $\approx$ VII–IV $\approx$ VII–III > VII–VI > VIII–VII. Во всех системах образуются комплексы смешанного состава.

Априори синергизм должен проявляться при экстракции сульфокислот и другими бинарными смесями (VI–IV, VI–V, этилацетат–спирты, этилацетат–кетон). В действительности отклонения коэффициентов распределения от аддитивных величин незначительны ($S \rightarrow 0$). Это обусловлено содержанием воды в органической фазе, недостаточным для перехода высокогидратированных кислот в экстракт.

Синергизм при экстракции 1Н5СК смесями, содержащими апротонные растворители (гексан и спирты), обусловлен деассоциацией спиртов, при этом свободные ОН-группы экстрагента образуют Н-связи с ОН-группами сульфокислот (рисунок). В табл. 4 приведены коэффициенты распределения сульфокислот между наиболее эффективной эквимольной смесью ацетон–диэцетоновый спирт и раствором сульфата аммония.

Различия в экстракционных характеристиках кислот объясняются количеством заместителей, их положением в ароматических циклах и числами гидрофильно-липофильного баланса (N): $N(\text{SO}_3\text{H}) = 38.7$, $N(\text{COOH}) = 2.1$, $N(\text{OH}) = 1.9$ [10]. Сульфогруппа в ароматическом цикле повышает растворимость кислот в воде, в результате моносulfокислоты образуют в 15–20 раз, дисульфокислоты в 30–40 раз более прочные гидраты по сравнению, например, с фенолами или бензойными кислотами [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минасянц В.А. Экстракция фенолов бинарными смесями растворителей – закономерности и применение в анализе: Автореф. дис. ...канд. хим. наук. Воронеж: ВТИ, 1988. 22 с.
2. Коренман Я.И., Кучменко Т.А., Лубашевская Т.В., Ермолаева Т.Н. // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 6. С. 1417.
3. Подolina Е.А. Экстракция фенола и алкилфенолов гидрофильными и гидрофобными кетонами – закономерности и электрохимический анализ неводных концентратов: Автореф. дис. ...канд. хим. наук. М.: ВЗИПП, 1995. 22 с.
4. Суханов П.Т., Калинин С.П., Коренман Я.И. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1093.
5. Патент 2130451 RU, МКИ⁶ G 01 N 31/00. Способ извлечения 1-нафтолмоносulfокислот из водных растворов / Я.И. Коренман, П.Т. Суханов, С.П. Калинин. – № 98100913/04; Заявлено 21.01.98. Б. И. 1999. № 14. Вып. 3. С. 464.
6. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1975. 359 с.
7. Константинова Н.А. Экстракционно-титриметрическое определение галоген- и аминобензойных кислот в водных растворах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Краснодар: Кубан. гос. ун-т, 2003. 24 с.
8. Основы жидкостной экстракции / Под ред. Г.А. Ягодина. М.: Химия, 1981. 400 с.
9. Коренман И.М. Экстракция органических веществ. Горький: ГГУ, 1973. 159 с.
10. Ермолаева Т.Н., Комарова Ю.Н., Суханов П.Т. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. № 1. С. 108.
11. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. Л.: Химия, 1981. 304 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183.24

КИНЕТИКА ИОННОГО ОБМЕНА НА НЕОРГАНИЧЕСКОМ КАТИОНИТЕ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ

© 2005 г. А. С. Колышкин, Е. В. Саенко, О. В. Нагорный, В. В. Вольхин

Пермский государственный технический университет

E-mail: vvv@purec.pstu.ac.ru

Поступила в редакцию 22.03.2004 г.

Исследована кинетика обмена ионов щелочных металлов на гранулированном катионите со структурой литий-марганцевой шпинели состава $\text{Li}[\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}]\text{O}_4$, предварительно переведенном в Н-форму. Показано, что стадия стока ионов в твердую фазу кинетически себя не проявляет, а процесс ионного обмена определяется внутренней диффузией в грануле. Определены условия, при которых возрастает вклад в кинетику внешней диффузии. Предложена математическая модель, описывающая кинетику ионного обмена при разных условиях.

Неорганические ионообменники привлекают к себе внимание возможностью достижения высокой селективности при сорбции ионов металлов и неметаллов, радионуклидов в сочетании с достаточно хорошей химической, термической и радиационной устойчивостью. Но кристаллическая природа неорганических ионообменников проявляется в низких скоростях ионообменных процессов [1]. Для улучшения сорбционно-кинетических характеристик неорганических ионообменников принято получать их путем осаждения из водных растворов в виде мелкодисперсных материалов, которые затем гранулируют и подвергают структурно-химическому модифицированию [2, 3]. Таким путем удастся поднять сорбционно-кинетические характеристики неорганических ионообменников до вполне приемлемого уровня, что подтверждается результатами исследования кинетики ионного обмена $\text{Na}^+ \longleftrightarrow \text{OH}^-$ на гранулированном образце $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [4].

Задача данной работы – исследование кинетики ионного обмена $\text{Li}^+ \longleftrightarrow \text{H}^+$ на неорганическом катионите со структурой литий-марганцевой шпинели. Он отличается от $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ тем, что значительная доля обмена ионов $\text{Li}^+ \longleftrightarrow \text{H}^+$ протекает внутри кристаллитов (структура типа шпинели), в то время как обмен ионов $\text{Na}^+ \longleftrightarrow \text{OH}^-$ происходит на поверхности кристаллитов (структура типа брусита). На примере ионообменника со шпинельной структурой стало возможным оценить вклад в кинетику ионного обмена стадии стока ионов и некоторых других стадий процесса, связанных с малыми размерами и развитой поверхностью кристаллитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ионообменник получали по следующей методике. При взаимодействии растворов 0.1 М KMnO_4 и 5%-ного раствора H_2O_2 осаждали гидратированный оксид марганца (III, IV) со структурой типа бернессита. Осадок отмывали водой от растворимых продуктов реакции и гранулировали методом замораживания. Гранулированный материал обрабатывали последовательно растворами 0.3 М HNO_3 и 0.2 М LiOH . После насыщения ионами лития материал высушивали на воздухе при комнатной температуре и нагревали в изотермических условиях при $480 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 6 ч с целью его структурно-химического модифицирования. Полученный материал представлял собой гранулы размером до 1.0–1.5 мм с общим объемом пор ~30%. В конкретных экспериментах использовали узкие по размеру фракции материала, полученные после его отсева.

Рентгеновский анализ порошков выполняли на дифрактометре ДРОН-2.0 с монохроматором на первичном пучке, излучение CuK_α . Содержание марганца в твердых образцах ионообменника определяли после их растворения атомно-абсорбционным методом на спектрометре ААС-30 фирмы “Карл Цейс”, Йена. Среднюю степень окисления марганца в образцах устанавливали по методике [5]. Анализ растворов на содержание лития выполняли на пламенном фотометре FLAPHO-4 фирмы “Карл Цейс”, Йена.

Кинетические эксперименты проводили с образцами ионообменника, предварительно переведенного в Н-форму [6]. Использовали установку с автоматическим титратором, работающую под управлением ЭВМ. В эффективно перемешиваемый раствор, содержащий хлорид щелочного ме-

талла с требуемым уровнем pH, помещали сухой сорбент в количестве 50 мг. Сорбция катионов щелочного металла приводила к выделению ионов водорода, которые оттитровывали щелочью (LiOH, NaOH или KOH в соответствии с видом сорбируемого катиона), что позволяло поддерживать концентрации обменивающихся ионов приблизительно постоянными. Скорость обмена оценивали по времени титрования и объему израсходованного титранта. Точность поддержания температуры в реакционном объеме при термостатировании установки составляла ± 0.2 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные рентгенофазного анализа (рис. 1) подтвердили, что основу полученного катионита составляет фаза шпинели. Параметр элементарной ячейки кубической решетки $a = 0.823 \pm 0.020$, средняя степень окисления марганца $z_{Mn} = 3.48$. Судя по этим показателям, шпинельная фаза приближается по составу к $Li[Mn^{3+}Mn^{4+}]O_4$ [6]. Ионы лития занимают позиции в тетраэдрических пустотах шпинельной структуры. Большая ширина рефлексов на дифрактограмме позволяет предположить, что кристаллическая структура полученного материала сильно аморфизована, и он состоит из кристаллитов малого размера.

Результаты исследования ионообменных свойств полученного материала свидетельствуют о полной обратимости ионного обмена $Li^+ \longleftrightarrow H^+$. Так, общая ионообменная емкость катионита от цикла к циклу не изменяется, а анализ его водородной формы показал отсутствие в ней ионов лития. Шпинельная структура катионита при ионном обмене также в основном сохраняется.

Ионообменная емкость по литию при pH раствора 9–10 достигает 4–5 мг-экв/г. Ионы Na^+ и K^+ не могут входить в пустоты шпинельной структуры, и ионообменная емкость материала по этим элементам составляет 2–3 мг-экв/г. Отсюда следует, что поглощение ионов Na^+ и K^+ происходит на поверхности кристаллитов. Однако обменная емкость, составляющая около половины полной обменной емкости материала, должна быть связана с поглощением ионов Li^+ внутрь кристаллитов. Величина этой емкости почти не зависит от содержания ионов Na^+ и K^+ в растворе, что подтверждается стабильностью сорбции ионов Li^+ при избытке конкурирующих ионов (эксперименты при молярных соотношениях $Li^+ : Na^+$ в растворах вплоть до 1 : 100).

Вместе с тем заслуживают внимания и достаточно высокие значения обменной емкости материала по ионам Na^+ и K^+ . Они коррелируют с малым размером кристаллитов, которые к тому же, вероятно, имеют повышенную дефектность поверхностного слоя. Все это должно способство-

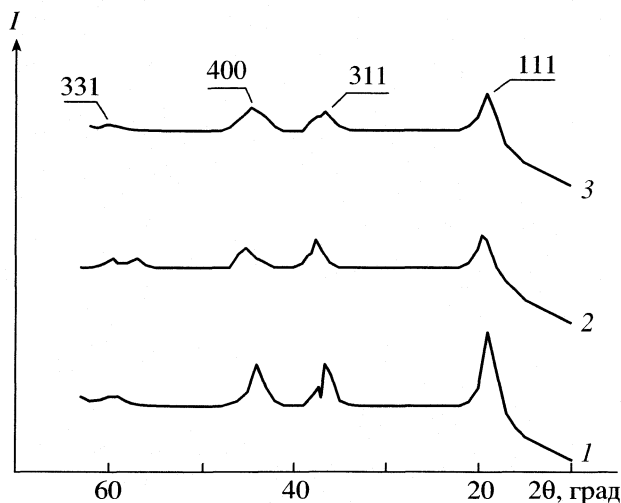


Рис. 1. Дифрактограммы образцов литий-марганцевой шпинели: 1 – после прокаливании, 2 – в водородной форме, 3 – после сорбции лития.

вать увеличению скорости стока ионов Li^+ в твердую фазу и тем самым благоприятно влиять на кинетику процесса в целом.

Кинетика ионного обмена на гранулированном сорбенте на основе литий-марганцевой шпинели может быть описана в рамках представлений о бипористых сорбентах [7, 8]. При описании кинетики ионного обмена на подобных материалах необходимо учитывать одновременное влияние нескольких кинетических стадий. Так, для исследуемого сорбента этими стадиями могут быть: пленочная диффузия у поверхности гранулы, диффузия в поровом пространстве гранулы, непосредственно химическая реакция ионного обмена в твердой фазе, диффузия ионов вглубь кристаллита. Возможны и другие кинетические затруднения, природа которых индивидуальна для каждой ионообменной системы.

Для исследования влияния стадии диффузии ионов в поровом пространстве гранулы была использована известная закономерность, согласно которой, скорость ионного обмена обратно пропорциональна размеру гранул ионообменника в квадрате [7]. Поэтому эксперименты по сорбции ионов щелочных металлов проведены с узкими по размеру фракциями катионита. Экспериментально полученные кривые для случая сорбции лития из раствора с концентрацией по Li^+ 0.001 М при pH 9.5 и 25°C приведены на рис. 2 (обозначенные точками).

Как видно из рис. 2, с уменьшением размера гранул скорость процесса ионного обмена существенно возрастает. На данном этапе было решено аппроксимировать экспериментальные данные решением известного внутридиффузионного уравнения Бойда–Адамсона [9] (рис. 2, линии). Хотя это уравнение предполагает постоянство коэф-

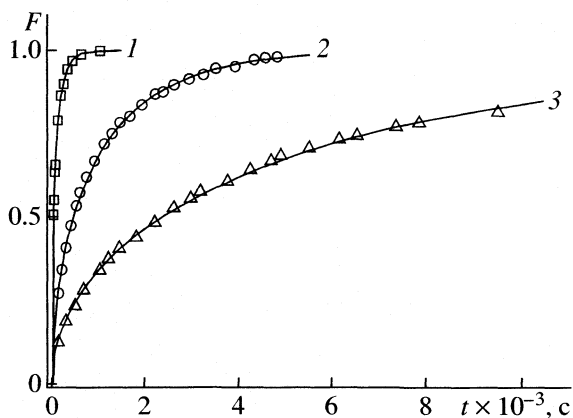


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции лития катионитом в зависимости от размеров гранул: меньше 0.088 (1); 0.088–0.25 (2) и 0.25–0.5 мм (3).

фициента взаимодействия и линейность изотермы обмена, оно нередко используется для приближенного описания широкого класса ионообменных процессов с внутридиффузионной кинетикой [10, 11]. Аппроксимация подтверждает, что скорость процесса обратно пропорциональна квадрату радиуса частицы. Анализ зависимости скорости поглощения ионов Na^+ и K^+ от размеров гранул показывает, что лимитирующей стадией для них также является диффузия в поровом пространстве гранулы. Таким образом, сток ионов лития в твердую фазу не является лимитирующей стадией.

Из рис. 3 видно, что ионы калия и натрия поглощаются быстрее ионов лития. Это также свидетельствует в пользу внутридиффузионного механизма ионного обмена, поскольку подвижность ионов лития вследствие сильной гидратации существенно ниже, чем других катионов щелочных металлов. На рис. 3 приведены кинетические кривые сорбции лития на образце сорбента в водородной форме (кривая 3) и на таком же образце, предварительно насыщенном ионами натрия (кривая 4). Экспериментальные кривые отражают скорость выделения ионов водорода при взаимодействии сорбируемых катионов со всеми ионообменными центрами в первом случае и с внутренними – во втором.

Обращает на себя внимание тот факт, что скорость ионного обмена на сорбенте, предварительно насыщенном ионами Na^+ , существенно понижается, и на кривой проявляется индукционный период. Этот эффект замедления сорбции не может отражать истинную скорость обмена ионов внутри кристаллитов, иначе он проявлялся бы и для чистой водородной формы сорбента, чего на практике не наблюдается. Возможно другое объяснение этого явления: ионы Na^+ , располагаясь в приповерхностном слое, создают дополнительное входное сопротивление [12] для ионов Li^+ . Однако замедления скорости выделения ионов водорода при сорбции ионов Li^+ катионитом, предваритель-

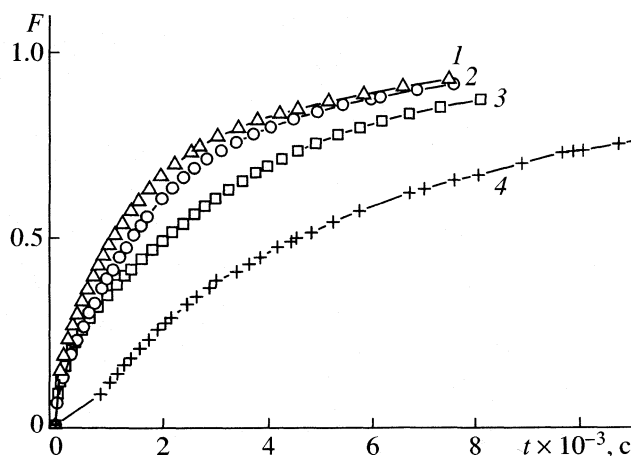


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов щелочных металлов при pH 9.5, 25°C, $c_{\text{Me}} = 0.01$ М, фракция катионита 0.06–0.16 мм; сорбируемые ионы: 1 – Li^+ , 2 – Na^+ , 3 – K^+ , 4 – Li^+ после насыщения катионита ионами Na^+ .

но насыщенным ионами Na^+ , не происходит при уменьшении размеров гранул. На гранулах размером ~0.01 мм поверхностные и внутренние центры кинетически ведут себя совершенно одинаково. Поэтому следует признать, что данное явление связано с изменением характера внутренней диффузии ионов.

На рис. 4 и 5 приведены зависимости скорости поглощения ионов от условий во внешнем растворе, а именно его pH и концентрации ионов Li^+ . Кривые представлены в координатах степень насыщения катионита – корень квадратный от времени, что позволяет обратить внимание в большей мере на начальные стадии процесса. Заметно, что форма кривых зависит от внешних условий. При изменении pH и концентрации внешнего раствора кинетические кривые приобретают на начальном участке различную форму: от выпуклой до сигмоидной.

Поскольку стадия стока ионов в твердую фазу протекает быстро, экспериментальные данные по кинетике сорбции при различных внешних условиях могут быть описаны в предположении о влиянии на общую скорость процесса внешней диффузии. Однако медленная внешняя диффузия предполагает повышенную концентрацию ионов в фазе, где осуществляется их перенос по грануле. Наблюдаемые факты необъяснимы с позиций представления о диффузии в поровом пространстве гранулы как в свободном объеме раствора. Отсюда следует, что перенос ионов внутри гранулы осуществляется по фазе, свойства которой отличаются от внешнего раствора, т.е. в ней другие концентрации и коэффициенты диффузии ионов.

Логично предположить, что диффузия внутри гранул осуществляется непосредственно вблизи поверхности раздела твердой фазы и порового пространства. Механизм переноса ионов посред-

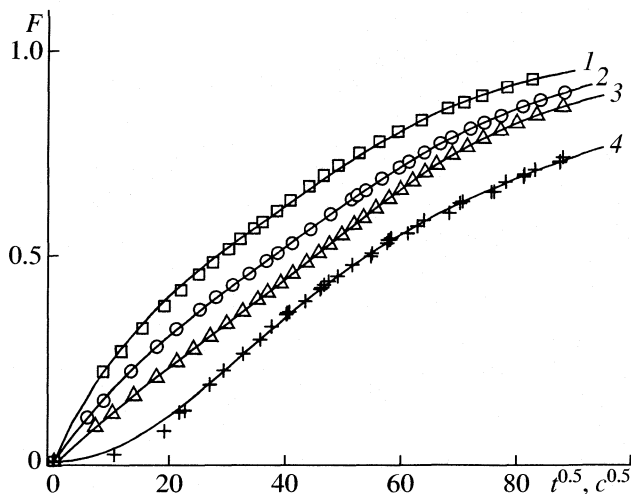


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции ионов Li^+ в зависимости от концентрации внешнего раствора при pH 9.5, 25°C, фракция катионита 0.06–0.16 мм; концентрация ионов Li^+ : 1 – 1, 2 – 0.1, 3 – 0.01, 4 – 0.001 М.

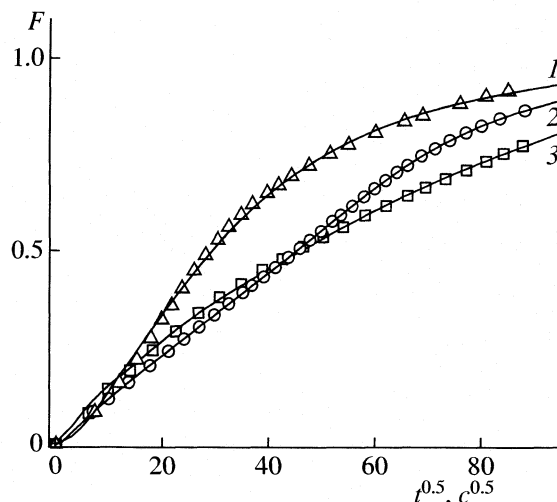


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции ионов лития в зависимости от pH внешнего раствора при $c_{\text{Li}} = 0.01$ М, 25°C, фракция катионита 0.06–0.16 мм; pH раствора: 1 – 10.5, 2 – 9.5, 3 – 8.5.

ством поверхностной диффузии известен [12] и проявляется в случае, когда часть ионов, сорбированных на поверхностных центрах, способна переходить в подвижное состояние [13] и, как следствие, перемещаться вдоль поверхности. Хотя коэффициенты поверхностной диффузии ионов могут быть невысоки, основной транспорт ионов может осуществляться за счет именно этого механизма по причине существенно большей их концентрации вблизи поверхности по сравнению с объемом пор.

Для описания экспериментальных данных в соответствии с предложенным механизмом обмена ионов была применена математическая модель, включающая в себя следующие предположения:

– основные влияющие стадии – внешняя и внутренняя диффузия;

– концентрация ионов в слое, по которому осуществляется поверхностная диффузия, равновесна с концентрациями ионов во внешнем растворе и сорбированном (неподвижном) состоянии, концентрацией ионов в свободном объеме пор в этих условиях пренебрегаем;

– гранулы имеют сферическую форму, распределение гранул по размерам внутри фракций равномерное;

– не учитывается влияние коиона и диссоциации воды, поэтому концентрации ионов лития и водорода линейно связаны между собой.

Уравнение, описывающее процесс ионного обмена, выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial \tilde{f}(\tilde{c})}{\partial t} + \frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} = \frac{1}{r^v} \frac{\partial}{\partial r} \left(\tilde{D}(\tilde{c}) r^v \frac{\partial \tilde{c}}{\partial r} \right), \quad (1)$$

где $\tilde{c}(r, t)$ – концентрация ионов лития в подвижном состоянии в грануле; r – макрокоордината (радиус) внутри гранулы; t – время; $\tilde{D}$ – коэффициент взаимодиффузии в транспортных порах; v – индекс формы гранулы, для сферы равен 2; $\tilde{f}(\tilde{c})$ – соотношение между концентрациями ионов в подвижном и неподвижном состояниях. Уравнение (1) дополняется граничными условиями:

$$D \frac{\partial \tilde{c}(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=R_0} = \tilde{\beta}(\tilde{c}) \left(c_0 - \frac{\tilde{c}}{K} \right), \quad (2a)$$

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad (2б)$$

$$\tilde{c}(r, t) \Big|_{t=0} = 0. \quad (2в)$$

Здесь $\tilde{\beta}(\tilde{c})$ – коэффициент внешней диффузии, c_0 – концентрация ионов Li^+ во внешнем растворе, K – коэффициент распределения ионов в системе пленка – гранула. Концентрационные зависимости для коэффициента взаимодиффузии в грануле и коэффициента внешней диффузии определяются, исходя из уравнения Нернста–Планка, дополненного уравнениями электронейтральности и отсутствия электрического тока.

Метод решения данной математической задачи подробно рассмотрен в [4]. Система решалась в безразмерном виде с использованием неявной разностной схемы. Численное решение аппроксимировалось аналитическим уравнением, в которое входили параметры задачи. Экспериментальные данные обрабатывались на основе этого уравнения. Полученные кинетические параметры и сходимость уравнения с данными эксперимента позволяли судить о правильности выбора математического описания. Вклад внешней диффузии опреде-

лялся критерием $Bi = DK/\langle\beta\rangle r_0$, где $\Gamma = \tilde{f}(\tilde{c}_0)/\tilde{c}_0$ – коэффициент распределения ионов между подвижной и неподвижной фазами. При $Bi \rightarrow 0$ процесс становится чисто внутридиффузионным, при $Bi \rightarrow \infty$ – чисто внешнедиффузионным.

Экспериментальные данные были обработаны с помощью описанной модели. При определении значения коэффициента внешней диффузии принимали турбулентный режим обтекания гранул [14], что соответствует условиям проведения сорбционных экспериментов. Решение задачи (1), (2) с учетом нелинейных факторов, таких как различные подвижности ионов во внешнем растворе и грануле, а также равновесий между различными фазами, показало возможность использования линейного приближения. Влияние нелинейностей учитывали путем пересчета значений Γ и K в критерии Bi . Так, большая вогнутость изотермы равновесия на границе пленка–гранула приводит к увеличению эффективного значения K и, как следствие, большему вкладу внешней диффузии в кинетику обмена. Аналогичное приближение возможно для диффузионного процесса внутри гранулы.

На рис. 4 и 5 линиями показаны аппроксимация экспериментальных данных решением задачи (1), (2). Для описания процесса в условиях: 1 М LiCl, pH 9.5 оказалось возможным использовать чисто внутридиффузионную модель ($Bi = 0$). При описании кинетики ионного обмена при меньших концентрациях ионов Li^+ необходимо учитывать внешнюю диффузию ($Bi > 0$). Так, для 0.01 М раствора LiCl критерий $Bi = 0.03$, а для 0.1 М раствора LiCl $Bi = 0.07$. Подобные величины Bi вполне согласуются с предложенным механизмом. Из экспериментальных данных следует вывод, что при большей степени насыщения катионита литием увеличивается доля подвижных ионов Li^+ в грануле. Очевидно, это связано с тем, что при меньшей степени насыщения катионита ионы Li^+ сорбируются на центрах, где связь с сорбируемыми ионами прочнее, и, следовательно, требуется большая энергия для их перехода в подвижное состояние.

Увеличение pH также приводит к большему влиянию внешней диффузии. При pH 10.5 процесс становится даже ближе к внешнедиффузионному, чем к внутридиффузионному. Однако основная причина усиления влияния внешней диффузии на кинетику процесса – не снижение скорости самой внешней диффузии. При увеличении pH происходит увеличение скорости внутренней диффузии, и она перестает быть самой медленной кинетической стадией. В то же время изменение концентрации ионов Li^+ в большей мере воздействует на внешнюю диффузию.

Этот факт вызывает определенный интерес. Так, увеличение скорости переноса ионов внутри гранулы по механизму поверхностной диффузии возможно за счет двух факторов: роста концент-

рации подвижных ионов и изменения их подвижности. Очевидно, что при высоких pH более вероятно диффузия гидроксогрупп внутрь гранулы и последующая их ассоциация с выделяющимися при обмене ионами водорода. При снижении pH до значений, близких к нейтральным, уменьшаются концентрация гидроксогрупп, ее градиент и, как следствие, снижается скорость внутренней диффузии.

Таким образом, стадия диффузии ионов внутри кристаллических блоков ионообменника со структурой литий-марганцевой шпинели протекает с высокой скоростью и потому не оказывает заметного влияния на ход процесса. Кинетика ионного обмена на исследуемом сорбенте определяется в основном диффузией в порах гранулы. Транспорт ионов внутри гранулы, вероятно, протекает по механизму поверхностной диффузии. На скорость процесса также влияет внешняя диффузия. Вклад ее наиболее заметен при малых временах и определяется внешними условиями, такими как pH раствора и концентрация ионов лития.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chitrakar R., Kanoh H., Miyai Y., Ooi K. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 40. № 9. P. 2054.
2. Вольхин В.В., Погодина О.А., Леонтьева Г.В. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 2. С. 189.
3. Yang X., Kanoh H., Tang W., Ooi K. // J. Mater. Chem. 2000. № 10. P. 1903.
4. Колышкин А.С., Нагорный О.В., Вольхин В.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 335.
5. Лаврухина А.К. // Журн. анал. химии. 1949. № 1. С. 40.
6. Леонтьева Г.В. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 9. С. 2196.
7. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. Сложные ионообменные системы. Л.: Химия, 1986. 281 с.
8. Мелихов И.В., Бердоносова Д.Г., Сигейкин Г.И. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 2. С. 159.
9. Boyd G.E., Adamson A.W., Myezs L.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 11. P. 2836.
10. Колышкин А.С., Вольхин В.В. // Перспективы развития естественных наук в высшей школе: Тр. межд. науч. конф. Пермь: Перм. ун-т; ЕНИ при Перм. ун-те и др., 2001. Т. II. С. 126.
11. Абаржи И.И., Малкин Э.С. // Журн. физ. химии. Т. 66. 1992. № 12. С. 3281.
12. Markovska L., Meshko V., Noveski V., Marinkovski M. // J. Serb. Chem. Soc. V. 66. № 7. 2001. P. 463.
13. Стенина И.А., Журавлев Н.А., Ребров А.И., Ярославцев А.Б. // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 44. № 12. С. 2615.
14. Иониты в химической технологии / Под ред. Б.П. Никольского и П.Г. Романкова. Л: Химия, 1982. 416 с.

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 535.37

ФОТОПРОЦЕССЫ В ВОЗБУЖДЕННОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ МОЛЕКУЛ 1-НАФТОЛА И ИХ АНИОНОВ

© 2005 г. Ю. П. Морозова, О. М. Жаркова, В. Я. Артюхов

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 03.03.2004 г.

Исследовано влияние комплексообразования на фотопроецессы в молекулах 1-нафтола и его аниона с использованием методов электронной спектроскопии и квантово-химического расчета. Проведено моделирование взаимодействия молекулы 1-нафтола с водой методами квантовой химии. Оценены константы скорости внутренней, радиационной и интеркомбинационной конверсии и определены центры фотопротонирования. Выявлено, что протонодонорный растворитель может взаимодействовать с молекулой 1-нафтолята в возбужденном состоянии не только по атому кислорода, но и по атомам углерода. Установлено, что в основном состоянии взаимодействие 1-нафтола с водой происходит по кислороду, а со спиртами (этанол, изопропанол) и ацетонитрилом – через водород гидроксильной группы. В смеси спирт + вода при увеличении концентрации воды замечен постепенный переход в анионную форму 1-нафтола, что связано, прежде всего, с высокой константой кислотности в возбужденном состоянии 1-нафтола и с изменением состава сольватной оболочки.

Известно, что фенол, 1-, 2-нафтолы и их производные являются более сильными кислотами в состоянии S_1 , чем в S_0 . Анализ литературных данных показывает, что константа кислотности в возбужденном состоянии (pK^*) для 1-нафтола в воде изменяется от 2.8 до 0.4 [1–7], тогда как для 2-нафтола это различие меньше (2.8–2.5) [1–4, 8], а для фенола (4–5.7) [1, 9, 10]. Наши данные показывают, что величина pK^* 1-нафтола лежит в интервале 0.4–2 [11]. Неоднозначность в определении константы кислотности в возбужденном состоянии связана со сложностью полосы поглощения нейтральной формы (RON) 1-нафтола и, следовательно, с затруднениями в выборе максимума полосы поглощения $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода. Длинноволновая полоса поглощения как 1-, так и 2-нафтола имеет колебательную структуру [12], но влияние растворителей на характеристики электронно-колебательных переходов в спектрах поглощения не обсуждалось, хотя изучение сдвига полос поглощения при образовании водородной связи представляет интерес как для малых [13], так и для многоатомных молекул [14].

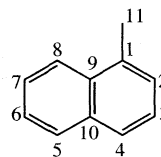
Несколько противоречивы и данные по спектрам флуоресценции. В [2] указывается, что 1-нафтол в воде не флуоресцирует либо флуоресцирует очень слабо. В работе [15] показано, что квантовый выход флуоресценции молекулы зависит от температуры. Если при температуре 293 К квантовый выход флуоресценции 1-нафтола и 1-нафтолята составил 0.3 и 0.35 соответственно, то при 77 К – 0.46 и 0.67. В доступной авторам литературе не обсуждается вопрос о соотношении констант скорости излучательных и безызлучательных процессов. На один из путей дезактива-

ции 1-нафтола указано в [16]: фотопротонирование 1-нафтола в положениях 5 и 8.

В настоящей работе изучалось влияние межмолекулярных взаимодействий на спектральные характеристики и фотопроецессы 1-нафтола и 1-нафтолята. При этом исследовались природа электронных переходов и влияние межмолекулярных взаимодействий на положение электронно-колебательных полос поглощения в области 28000–40000 см^{-1} в гомогенных растворителях; флуоресценция форм RON и RO^- (анионной) для молекулы 1-нафтола; тушение флуоресценции 1-нафтола в изооктане и изопропаноле тетрахлорметаном и нитрометаном; протонирование 1-нафтола и 1-нафтолята в основном и фотопротонирование в первом и втором возбужденном состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения 1-нафтола



изучались на автоматизированной установке на базе спектрофотометра СФ-26. В качестве растворителей были выбраны: ацетонитрил, гексан, изооктан, этанол, изопропанол, тетрахлорметан, нитрометан, вода, хлорная кислота, вода + триэтиламин, вода + КОН, изооктан + изопропанол, изопропанол + тетрахлорметан, изопропанол + нитрометан, изооктан + тетрахлорметан, изо-

Таблица 1. Параметры растворителей [25]

Растворитель	α	β	π^*	A + B	E_T^N
Гексан	0	0	-0.08	0	0.0009
Ацетонитрил	0.19	0.31	0.75	1.22	0.46
Изопропанол	0.76	0.95	0.48	1.03	0.546
Этанол	0.77	0.83	0.54	1.11	0.654
Вода	1.17	0.47	1.09	2	1

октан + нитрометан, этанол + вода, изопропанол + вода, вода + хлорная кислота. Параметры растворителей приведены в табл. 1. Спектры флуоресценции регистрировались на установке СДЛ-2, в основе которой лежит метод счета фотонов. Источниками возбуждения служили ДДС 30 (дейтериевая) и галогенная лампа Н1. Используемые концентрации 1-нафтола: 0.14×10^{-3} , 7×10^{-4} , 7×10^{-5} М. Рабочая толщина слоя 1 см. Квантово-химический расчет 1-нафтола и 1-нафтолята выполнен методом ЧПДП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием со спектроскопической параметризацией) [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Межмолекулярные взаимодействия и электронно-колебательные переходы

Спектр поглощения 1-нафтола в гексане, изоктане, изопропанол, этаноле, воде и ацетонитриле в области от 28000–40000 см^{-1} представляет собой достаточно сложную полосу, в которой можно четко выделить четыре видимых максимума (34250, 35210, 31900, 31200 см^{-1}) и четыре размытых (табл. 2). Полуширины полос с максимумами 31200, 31900 и 34250, 35210 см^{-1} составляют 2300 и 5000 см^{-1} соответственно, что позволяет выделить два электронных перехода с максимумами 34250 и 31900 см^{-1} . В коротковолновой области (40000–50000 см^{-1}) спектра поглощения 1-нафтола в перечисленных выше растворителях

четко выделяются два максимума в области 43250 и 46000 см^{-1} .

На основе квантово-химического расчета получен спектр синглетных состояний исследуемой молекулы (табл. 3). Исходя из значений силы осциллятора (f) можно выделить четыре разрешенных перехода: S_1 , S_2 , S_7 и S_8 , остальные являются запрещенными, первые три – π - π^* -состояния, последнее имеет смешанный характер π - π^* и σ - σ^* . Таким образом, спектру поглощения в области 28000–50000 см^{-1} соответствуют четыре электронных перехода (табл. 3). Для состояний S_1 , S_2 дипольный момент меняется мало по сравнению с S_0 (табл. 3). Поскольку от соотношений дипольных моментов, а также от характеристик растворителей (диэлектрическая проницаемость и показатель преломления) [18] зависит величина сдвига полос поглощения в растворителях, то ее значения невелики.

В протонодонорных растворителях (этанол и изопропанол) константы кислотности (α – характеризует способность растворителя присоединять протон) и основности (β – характеризует донорную способность растворителя) (табл. 1) близки, но основность несколько превосходит кислотность. У воды различие между основностью и кислотностью значительно, поэтому на первое место выходит взаимодействие по кислороду группы RON , и наблюдается сдвиг в сторону меньших длин волн по сравнению с гексаном. У спиртов параметр β выше, чем α , поэтому по сравнению с водой наблюдается сдвиг в противоположную сторону относительно гексана, что указывает на взаимодействие с 1-нафтолом по водороду гидроксильной группы нафтола. Подтверждением является и наличие красного сдвига в случае протоноакцепторного растворителя ацетонитрила.

Величины полученных относительно гексана сдвигов ($\Delta\nu$) со стороны больших длин волн несколько меньше, чем со стороны коротких длин волн, т.е. направление сдвигов одинаково, как для переходов $S_0 \rightarrow S_1$, так и для $S_0 \rightarrow S_2$. Абсолют-

Таблица 2. Электронно-колебательные переходы 1-нафтола (ν_i , см^{-1})

i	Изооктан	Гексан	Ацетонитрил	Изопропанол	Этанол	Вода
1	37520	37590	37310	37280	37250	38090
2	36910	36900	36630	36580	36540	37450
3	35360	35210	34970	34910	34870	35780
4	34360	34250	34010	33980	33920	34720
5	33280	33330	–	33060	33010	33840
6	32570	32620	32470	32350	32320	33060
7	31850	31900	–	31630	31600	32260
8	31150	31200	31050	30910	30860	31550

Таблица 3. Характеристики электронных переходов и дипольные моменты 1-нафтола

S_i	ϵ	ν , см^{-1} (расчет)	ν , см^{-1} (опыт)	Природа состояния	f (расчет)	f (опыт)	$D \times 10^{-30}$, Кл м
S_1	3.97	32023	31900	$\pi-\pi^*$	0.016	0.028	6.4
S_2	4.38	35368	34250	$\pi-\pi^*$	0.239	0.22	8.8
S_3	4.73	38184	—	$\pi-\sigma^*$	0.000	—	8.2
S_4	5.27	42488	—	$\pi-\sigma^*$	0.001	—	6.6
S_5	5.38	43370	—	$\pi-\pi^*$	0.009	—	9.3
S_6	5.44	43918	—	$\pi-\sigma^*$	0.001	—	13.5
S_7	5.54	44660	43250	$\pi-\pi^*$	0.239	0.45	10.3
S_8	5.68	45800	46000	$\pi-\pi^*$, $\sigma-\sigma^*$	0.383	0.62	1.8
S_9	5.69	45910	—	$\pi-\sigma^*$	0.000	—	11.4

Примечание. Величина $D(S_0) = 6 \times 10^{-30}$ Кл м.

ная величина синего сдвига (для воды) превосходит красный сдвиг (для спиртов).

Исследование колебательной структуры переходов для перечисленных выше растворителей в области $28000\text{--}40000\text{ см}^{-1}$ показало наличие двух последовательностей колебательных частот 500 и 300 см^{-1} , за исключением ацетонитрила (150 и 250 см^{-1}). Однако диффузный характер электронно-колебательных переходов мешает их детальному рассмотрению. Возможно, разная величина сдвигов и наличие двух последовательностей колебательных частот указывают на сложность данной полосы.

В работе [8] была найдена зависимость частоты перехода спектра возбуждения 2-нафтола от параметра α и сделан вывод, что протонодонорные растворители стабилизируют основное состояние за счет водородной связи по кислороду гидроксила 2-нафтола. Из [8] также следует зависимость частоты спектра возбуждения от параметра β для протоноакцепторных растворителей, а для протонодонорных (вода, метиловый, этиловый спирты) точки ложились на параллельную прямую.

Нами была сделана попытка проследить зависимость частот выделенных электронно-колебательных переходов от параметров кислотности и основности (табл. 1). Как указывалось выше, для изучения сдвига полосы поглощения водного раствора 1-нафтола относительно гексана определяющее значение имеет параметр α , со спиртами и ацетонитрилом – параметр β . Эмпирические параметры, характеризующие сольватирующую способность растворителя: π^* (параметр полярности и поляризуемости растворителей, его название отражает влияние растворителей на электронный переход $\pi \rightarrow \pi^*$ в различных нитроароматических соединениях), $A + B$ (характеризуют сольватирующую способность растворителя) и E_T^N

(нормализованный параметр полярности растворителя) (табл. 1) не описывают наблюдаемые сдвиги полос поглощения. Таким образом, связать положение электронно-колебательных переходов в спектрах поглощения с данными параметрами растворителя не удалось.

Спектр поглощения анионной формы 1-нафтола был получен при добавлении в воду щелочи (KOH) и триэтиламина (рис. 1). Данный спектр

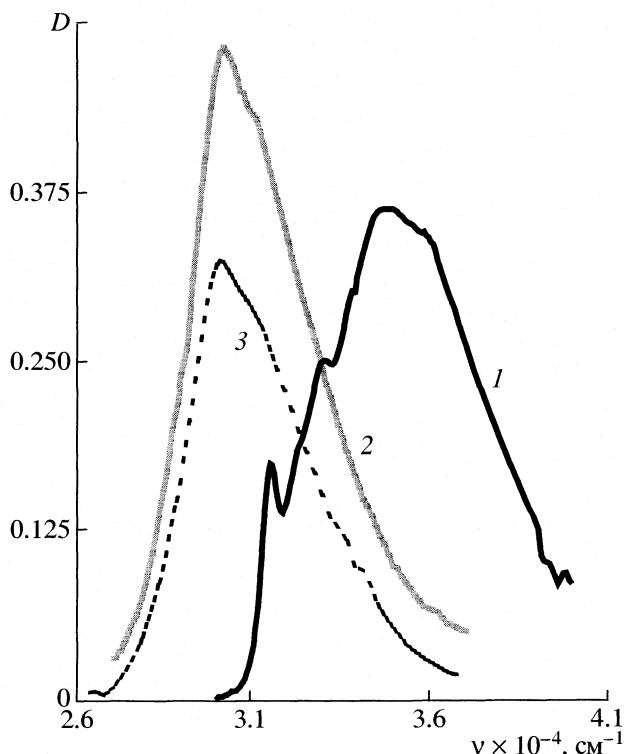


Рис. 1. Спектр поглощения 1-нафтола в растворах: 1 – вода, 2 – вода + KOH (3.57×10^{-3} М), 3 – вода + триэтиламин (0.48×10^{-3} М). Концентрация 1-нафтола 7×10^{-5} М.

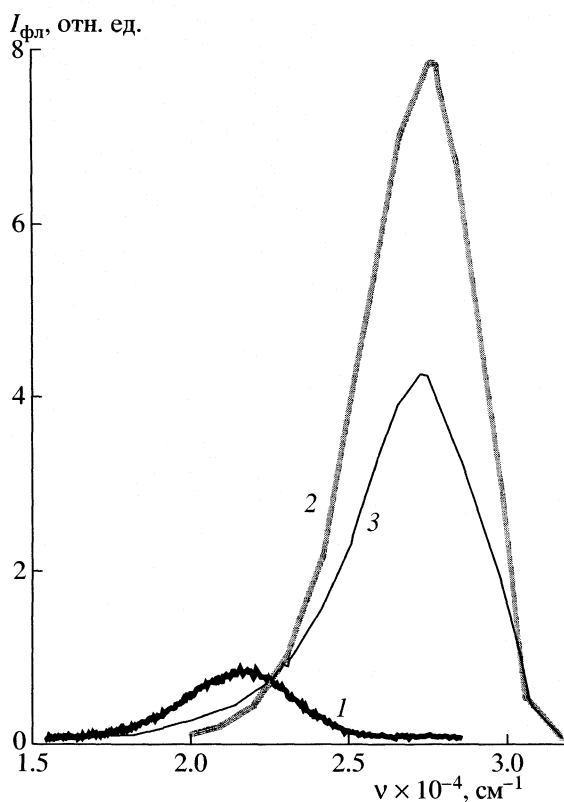


Рис. 2. Спектр флуоресценции 1-нафтола в воде (1), изопропанол, (2) и этаноле (3). Концентрация 1-нафтола 7×10^{-4} М, длина волны возбуждения 290 нм.

имеет размытую колебательную структуру, два пика в области 30300 и 31250 см^{-1} . Асимметричная структура спектра указывает на то, что не весь 1-нафтол переходит в анионную форму. По нашим расчетам в анионную форму (RO^-) переходит ~80% 1-нафтола [2]. Десятичный молярный коэффициент поглощения анионной формы в максимуме полосы в ~2 раза выше, чем нейтральной.

Спектры испускания

В спектре флуоресценции 1-нафтола в воде наблюдается двухполосная флуоресценция (нейтральная и анионная формы) в области 21750 и 27700 см^{-1} . Несмотря на то, что длина волны возбуждения соответствовала RON форме 1-нафтола, интенсивность анионной формы выше нейтральной в ~25 раз (рис. 2). Вследствие такой малой интенсивности RON -формы возникают трудности ее экспериментального определения (увеличение напряжения на ФЭУ и использование методики наложения спектров). Такое соотношение между интенсивностями нейтральной и анионной форм 1-нафтола подтверждает высокое значение константы кислотности в возбужденном состоянии. В растворах 1-нафтола в этаноле, изопропанолe полоса флуоресценции соответствует форме RON

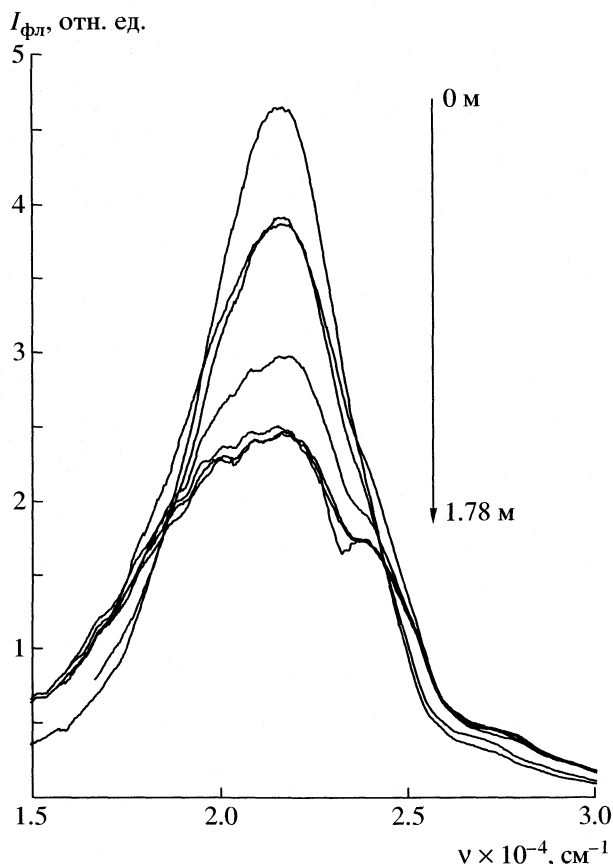


Рис. 3. Спектр флуоресценции 1-нафтола в воде с добавлением хлорной кислоты. Концентрация 1-нафтола во всех случаях 7×10^{-5} М, длина волны возбуждения 290 нм.

(27740 см^{-1}) 1-нафтола (рис. 2). В изооктане полоса флуоресценции также соответствует нейтральной форме 1-нафтола с более выраженной колебательной структурой по сравнению со спиртом. С добавлением больших концентраций KOH и триэтиламина полученный максимум флуоресценции соответствует анионной форме 1-нафтола в воде (21750 см^{-1}), т.е. форме RO^- . Величина Stokes сдвига для формы RO^- составляет 8250 см^{-1} , а для формы RON – 4480 см^{-1} .

Для наблюдения нейтральной формы 1-нафтола в спектрах флуоресценции использовали подкисление раствора с помощью хлорной кислоты, при этом наблюдалась полоса малой интенсивности в области 27000 см^{-1} . Однако равновесие не сдвигается в сторону формы RON , как в случае молекулы 2-нафтола [1]. При подкислении раствора 1-нафтола в воде наблюдается тушение флуоресценции анионной формы (рис. 3). При добавлении достаточно высокой концентрации кислоты (1.78 М) кроме максимума анионной формы в области 21700 см^{-1} , наблюдался перегиб в области 23800 см^{-1} . Вероятно, данная полоса относит-

ся к флуоресценции фотопротонированной формы 1-нафтола.

Двухполосная флуоресценция наблюдается в водно-спиртовых смесях. В водно-спиртовых смесях при увеличении концентрации спирта наблюдается переход к нейтральной форме 1-нафтола. При добавлении различных количеств воды в раствор 1-нафтола в этаноле (изопропанол) появляется максимум в области $21\,700\text{ см}^{-1}$, что соответствует анионной форме (рис. 4). Этот переход объясняется не только высокой константой кислотности в возбужденном состоянии 1-нафтола, но и составом сольватной оболочки. Состав сольватной оболочки можно оценить из смещения полос поглощения при изменении состава растворителя [18], но, так как для 1-нафтола эти смещения малы, данная оценка не представлялась возможной.

О составе сольватной оболочки для 1-нафтола можно судить по интенсивности флуоресценции. Состав сольватной оболочки был оценен из зависимости $I_0 - I_i$ (I_0 – интенсивность флуоресценции 1-нафтола в спирте, I_i – интенсивность флуоресценции при различных концентрациях воды) в смеси спирт + вода относительно концентрации воды. Как показала оценка состава сольватной оболочки, при добавлении 5% воды в раствор 1-нафтола в изопропанол состав сольватной оболочки превышает 50% воды, а при добавлении 50% воды практически равен 100%, что объясняет тушение формы ROH. Разгорание флуоресценции анионной формы для смеси этанол (изопропанол) + вода, вероятно, связано с тем, что сольватная оболочка содержит больше молекул воды, чем спирта.

Применение метода молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) для нейтральной и анионной форм 1-нафтола показало, что самый глубокий минимум образуется на кислороде (табл. 4), но возможно протонирование по ароматическому скелету. Из результатов МЭСП следует, что в состояниях S_1 , S_2 вода может присоединяться к нейтральной форме 1-нафтола как через кислород, так и через водород гидроксильной группы, протонирование также может осуществляться по 8 или 9 атому углерода ароматического скелета (табл. 4). В основном состоянии величина МЭСП на атоме кислорода немного выше, чем в состояниях S_1 , S_2 , а по остальным атомам – в ~ 10 раз ниже. Экспериментальное значение водородной связи энергии 1-нафтола с водой в основном состоянии – 24 кДж/моль [19].

Для анионной формы 1-нафтола возможны протонирование атома 4 (S_0) и фотопротонирование атомов 2–3, 5–8 (S_1 , S_2), (табл. 4), причем величина минимумов в 7 раз выше, чем в случае нейтральной формы.

Было проведено моделирование взаимодействия 1-нафтола с водой. “Подводились” кластеры

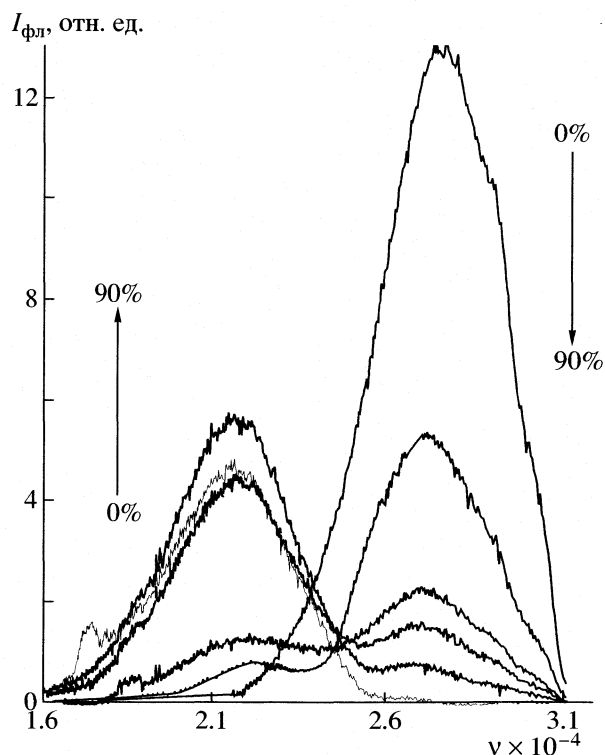


Рис. 4. Спектр флуоресценции 1-нафтола в изопропанол с добавлением воды. Концентрация 1-нафтола во всех случаях $7 \times 10^{-5}\text{ М}$, длина волны возбуждения 290 нм .

воды [20] и одиночные молекулы с использованием расчетного метода МЭСП [17]. По результатам МЭСП как к нейтральной, так и к анионной форме молекулы 1-нафтола могут присоединиться три молекулы воды (рис. 5). В первом случае

Таблица 4. Энергии ($-E$, кДж/моль) нейтральной (I) и анионной (II) форм 1-нафтола

Атом	S_0		S_1		S_2	
	I	II	I	II	I	II
1	–	–	–	–	–	–
2	–	367.4	–	298.6	–	290.2
3	–	–	–	–	–	–
4	2.54	403.9	–	–	–	–
5	–	–	–	–	24.68	–
6	–	–	12.36	517.8	22.68	518.8
7	3.76	–	–	–	19.87	–
8	4.35	–	21.36	–	–	–
	3.95	–	20.84	–	–	–
9	–	–	–	–	–	–
10	–	–	11.47	–	18.43	–
11	107.1	733.4	92.19	646.9	97.01	647.3

Таблица 5. Константы скорости радиационной (k_T), внутренней ($k_{\text{вн}}$) и интеркомбинационной (k_{ST}) конверсии из S_1 - и S_2 -состояний

Форма	$k_T \times 10^{-7}, \text{с}^{-1}$		$k_{\text{вн.к}} \times 10^{-7}, \text{с}^{-1}$		$k_{ST} \times 10^{-7}, \text{с}^{-1}$	
	S_1	S_2	S_1	S_2	S_1	S_2
ОН	1.2	21	0.095	1.1	0.56	11
ОН + H ₂ O (МЭСП)	1.5	21	0.21	2.4	0.80	0.47
ОН + H ₂ O (кластер)	1.6	19	1.2	4.8	0.86	0.70
O ⁻	14	7.3	7.1	2.8	67.1	37.1
O ⁻ + H ₂ O (МЭСП)	8.5	12	2.9	5.4	46.6	7.16
O ⁻ + H ₂ O (кластер)	2.1	1.1	0.18	0.19	19.8	1.45

одна молекула воды присоединяется через атом водорода, а остальные две – подходят через атом кислорода; во втором случае все три молекулы присоединяются через кислород, т.е. для нейтральной формы 1-нафтола первая координационная сфера формируется двумя атомами водорода гидроксильных групп молекулы воды, а для анионной формы – тремя. В работе [21] указывается, что за счет распределения отрицательного заряда аниона между кислородом и ароматическими ядрами первая координационная сфера формируется несколькими атомами водорода гидроксильных групп молекулы растворителя.

Для всех перечисленных случаев были оценены константы скорости радиационной, внутренней и интеркомбинационной конверсии, методом ЧПДП из состояний S_1 , S_2 (табл. 5). С учетом приведенных в табл. 5 данных квантовый выход для нейтральной и анионной форм 1-нафтола составил 0.68 и 0.17 соответственно. Присоединение воды существенно не изменило величину кванто-

вого выхода, который в этом случае составил 0.65 и 0.15 для ROH- и RO⁻-форм 1-нафтола.

На соотношение констант скорости излучательных и безызлучательных процессов должен оказывать влияние растворитель. Добавление к растворам 1-нафтола в изооктане и изопропанолететрахлорметана и нитрометана приводит к тушению флуоресценции (табл. 6). Из табл. 6 следует, что в области от 0.03 М и выше нитрометан – более эффективный тушитель, чем тетрахлорметан.

Для смесей (изооктан + нитрометан, изооктан + тетрахлорметан, изопропанол + нитрометан, изопропанол + тетрахлорметан) кривые Штерна-Фольмера (рис. 6) отклоняются от линейности, особенно для смесей с нитрометаном. В этих случаях тушение происходит за счет образования комплекса нитрометана с 1-нафтолом (к одной молекуле нитрометана подходит две молекулы 1-нафтола), в смеси изооктан + нитрометан оно происходит эффективнее, чем в смеси изопропанол + нитрометан, поскольку в первом случае водородная связь между растворителем и 1-нафтолом, а также растворителем и добавкой отсутствует. В смесях с четыреххлористым углеродом тушение обусловлено эффектом тяжелого атома хлора.

В случае нитрометана как тушителя, склонного к комплексообразованию [22], тушение также может осуществляться за счет изменения констант скорости радиационной и интеркомбинационной конверсии, константа скорости внутренней конверсии имеет третий-четвертый порядок, поэтому ее изменение не может существенно влиять на процесс тушения.

В работе [23] была приведена формула, описывающая процесс тушения.

$$a^2 = \frac{\langle S_D | H_{DA} | S_A \rangle}{E_D - E_A} = \frac{C_{DA}}{\Delta E^2} R^{-6}, \quad (1)$$

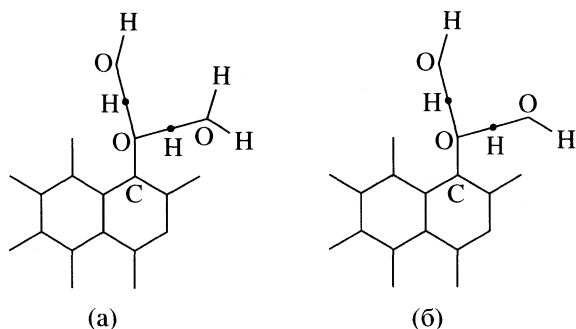


Рис. 5. Взаимодействие 1-нафтола (а) и 1-нафтолята (б) с молекулами воды; плоскость XY, две молекулы воды, присоединяющиеся через кислород отходят от оси Z равномерно в ту и другую сторону на угол 45° и по оси Y – на угол 23°, поэтому видна только одна молекула воды.

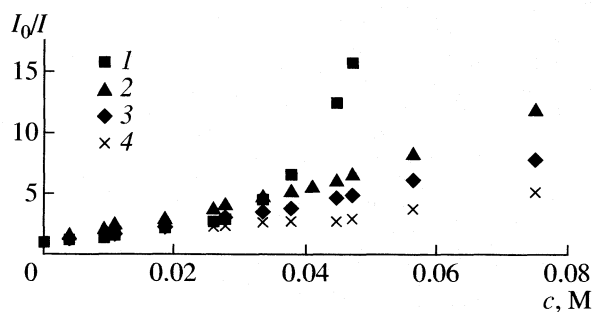


Рис. 6. Кривые Штерна–Фольмера для смесей: 1 – изооктан + нитрометан, 2 – изопропанол + нитрометан, 3 – изооктан + тетрахлорметан, 4 – изопропанол + тетрахлорметан.

где C_{DA} – константа, зависящая от относительной ориентации молекул, орбитальной природы и мультиплетности взаимодействующих состояний; R – расстояние между молекулами, ΔE – разность энергий состояний S_1 донора и акцептора применительно к рассматриваемым системам донора и тушителя.

Одно из объяснений процесса тушения флуоресценции 1-нафтола, без учета влияния ориентационного фактора, – различие энергий состояний донора и акцептора (ΔE в формуле (1)). В случае тетрахлорметана, как и в случае воды, разность энергий будет выше, чем для нитрометана (20157 см^{-1} – вода, тетрахлорметан; 1487 см^{-1} – нитрометан, с учетом того, что поглощение воды и тетрахлор-

метана лежит в области 54640 см^{-1} , а нитрометана в 35970 см^{-1} [24]). Возможно, что в нашем случае на тушение оказывает влияние и ориентационный фактор. Для того чтобы две молекулы 1-нафтола подошли к молекуле нитрометана, они непременно должны быть повернуты относительно плоскости нитрометана на 90° . В случае с тетрахлорметаном даже при образовании слабого комплекса с 1-нафтолом невозможна такая взаимная ориентация как для молекулы нитрометана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при исследовании комплексов 1-нафтола с изооктаном, изопропанолом, нитрометаном, тетрахлорметаном и водой показано, что полоса поглощения в интервале $30000\text{--}50000\text{ см}^{-1}$ соответствует четырем переходам $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_7$ π - π^* -типа и $S_0 \rightarrow S_8$ π - π^* - и σ - σ^* -типа, а между состояниями S_2 – S_0 лежат четыре триплетных состояния. Интенсивность флуоресценции формы ROH в зависимости от окружения определяется соотношением констант скорости процессов депротонирования по гидроксильной группе, интеркомбинационной конверсии и протонирования по ароматическому скелету 1-нафтола.

В ряду фенолов (фенол, 1-нафтол, 2-нафтол) наиболее высокой константой кислотности обладает 1-нафтол в возбужденном состоянии, вследствие этого в его спектрах флуоресценции в воде наблюдается анионная форма, тогда как для фенола и 2-нафтола – нейтральная. Для анионной формы, наряду с безызлучательными (интеркомбинационная конверсия) и излучательными процессами, кроме протонирования по атому кислорода, высока эффективность процесса фотопротонирования по атомам 2–3 и 5–8 ароматического скелета. В основе тушения флуоресценции нитрометаном лежит водородная связь с 1-нафтолом, которая приводит к увеличению интеркомбинационной конверсии, а в случае с тетрахлорметаном – эффект тяжелого атома.

Исследование комплексов 1-нафтола и 1-нафтолята с водой показало различное положение уровней для нейтральной и анионной форм 1-нафтола: для анионной формы ниже уровня S_1 лежат четыре триплетных уровня, а для нейтральной – три триплетных и один располагается между уровнями S_1 и S_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. С. 615.
2. Peter Wan, Deepak Shukla // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 571.
3. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1990. Т. 3. С. 600.

Таблица 6. Тушение флуоресценции (I_0/I) 1-нафтола в изооктане (I) и изопропанол (II), нитрометаном и тетрахлорметаном

c, M	Нитрометан		Тетрахлорметан	
	I	II	I	I
0.0037	1.22	1.39	1.20	1.10
0.0095	1.35	2.15	1.58	1.31
0.0111	1.64	2.51	1.71	1.52
0.0186	2.12	3.04	2.40	2.08
0.0261	2.75	3.86	3.01	2.34
0.0279	3.00	4.22	3.15	2.43
0.0335	4.52	4.85	3.51	2.61
0.0378	6.65	5.28	4.03	2.65
0.0447	12.6	6.16	4.65	2.85
0.0472	15.8	6.65	5.18	3.00
0.0565	40.5	8.37	6.62	3.83
0.0752	120	12.21	8.78	5.19

4. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. С. 300.
5. Водородная связь / Под ред. Н.Д. Соколова. М.: Наука, 1981. 287 с.
6. Майер Г. В., Данилова В. И. Квантовая химия, строение и фотоника молекул. Томск: ТГУ, 1984. С. 218.
7. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киноста М. Молекулярная спектроскопия триплетных состояний. М.: Мир, 1972. С. 448.
8. Solntsev K.M., Noam Agmon, Dan Huppert // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 9599.
9. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. С. 496.
10. Lakowicz J.R. Principles of fluorescence spectroscopy. 2nd ed. N.Y.: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999. P. 698.
11. Жаркова О.М., Морозова Ю.П., Королев Б.В. // Изв. вузов. Физика. 2003. № 1. С. 65.
12. Tomoyuki Yatsuhashi, Haruo Inoue // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 8166.
13. Wormer P.E.S., van der Avoird Ad // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 4109.
14. Helm R. M., Clara M., Grebner Th. L., Neusser H.J. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 3268.
15. Горяева Е.М., Шабля А.В., Ермолаев В.Л. // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 95. № 2. С. 198.
16. Webb S.P., Philips L.A., Yeh S.W. et al. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 5154.
17. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. Новосибирск: Наука, 1997. С. 232.
18. Морозова Ю.П., Чайковская О.Н., Васильева Н.Ю. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 2. С. 272.
19. Braun J.E., Grebner Th.L., Neusser H.J. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 3273.
20. Борисов Ю.А., Золотарев Ю.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С. 727.
21. Горяева Г.Н. // Оптика и спектроскопия, 2001. Т. 90. № 4. С. 577.
22. Nagakura S., Gouterman M. // J. Phys. Chem. 1980. P. 881.
23. Артюхов В.Я., Майер Г.В. // Физическая мысль России. 2002. № 2. С. 110.
24. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная и абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974. С. 295.
25. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. С. 760.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 544.353.3:547.97

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ
И СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ
КАТИОНА ПИНАЦИАНОЛА

© 2005 г. С. А. Шаповалов

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Украина

E-mail: serghey.a.shapovalov@univer.kharkov.ua

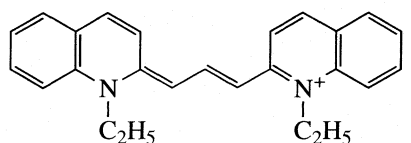
Поступила в редакцию 03.02.2004 г.

Исследована ассоциация катиона пинацианола с тетрафенилборат-ионом, анионами бромтимолового синего, этилэозина и бенгальского розового. На основании совокупности термодинамических характеристик процесса ассоциации выявлены вклады в него различных типов взаимодействия. Объяснены особенности ионной ассоциации красителей в водном растворе.

Благодаря способности к целенаправленному регулированию оптических свойств среды процессы ассоциатообразования с участием ионов красителей исследуются в растворах [1], функциональных полимерных композициях и пленках [2], сложных по составу гидрозолях [3]. В последнее время [4, 5] установлена перспективность нового направления практического использования свойств ионных ассоциатов – разработка весьма чувствительных и эффективных тест-способов количественного определения ионогенных поверхностно-активных веществ в водных растворах. Особый интерес вызывает исследование свойств ассоциатов, образованных ионами цианиновых красителей, в том числе пинацианола – 1,1'-диэтилхино-2,2'-карбоцианина (П) [6], астрафлосина [7], хиналидинового красного [8] и других. К достоинствам этого класса красителей можно отнести высокую интенсивность окраски ионных форм и их существование в широком диапазоне кислотности водного раствора. Кроме того, структурные преобразования молекул в состоянии целенаправленно изменять спектрально-люминесцентные свойства цианинов [9]. В свою очередь, варьирование качественным составом ассоциата позволяет совершенствовать характеристики, в частности,

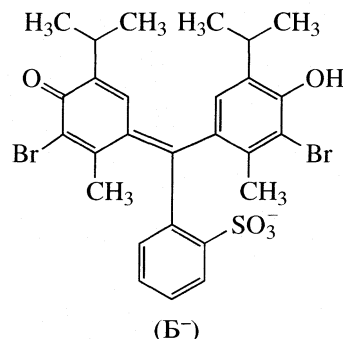
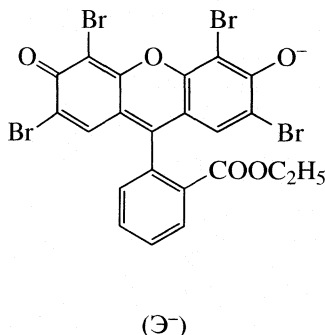
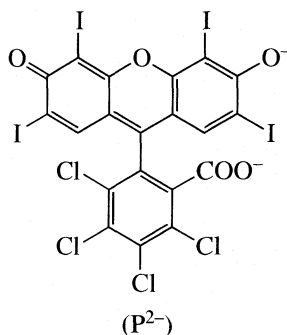
добиваться необходимой чувствительности и селективности количественных определений.

Для наиболее рационального использования свойств ассоциатов необходимо знание термодинамики ассоциатообразования, которая может дать представление об относительном вкладе разного рода взаимодействий (кулоновских, ван-дер-ваальсовых, гидрофобных) в ассоциатообразование, а следовательно, оценить потенциальную пригодность тех или иных ассоциатов для количественного анализа. По этим причинам ассоциация катиона П



как одного из наиболее применяемых цианиновых красителей, с анионами послужили предметом отдельного термодинамического исследования.

В качестве анионов были выбраны: неокрашенный тетрафенилборат-ион (B^-), однозарядные анионы бромтимолового синего (B^-), этилэозина (Э^-) и двухзарядный анион бенгальского розового (P^{2-}), поскольку ранее [4, 6, 10] было установлено, что они образуют достаточно прочные ассоциаты с P^+ .



Кроме того, эти красители отвечают следующим основным требованиям: 1) в водных растворах их молекулы легко диссоциируют на ионы, обладающие устойчивой окраской; 2) имеют достаточно высокую интенсивность окраски и способность к значительному изменению светопоглощения при ассоциации, что позволяет изучать ассоциатообразование при сравнительно малых ($\sim 1 \times 10^{-6}$ моль/л) аналитических концентрациях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в интервале 293–329 К с шагом 4–5 К. Как показали результаты дополнительных опытов, в этом температурном интервале протолитические и спектральные свойства ионных форм красителей существенных изменений не претерпевают. При других температурах изучение систем осложняется неблагоприятными факторами: при $T < 293$ К ухудшается растворимость П и противоионов, а при $T > 329$ К усиливается гидролиз цианина, отрицательно влияющий на стабильность светопоглощения P^+ .

Методика исследования ассоциатообразования предусматривала постепенное увеличение концентрации аниона при неизменном содержании П в растворе, в результате чего наблюдалось ослабление интенсивности поглощения системы П+ анион при данной температуре до некоторого стационарного состояния (состояние “насыщения” окраски раствора), уже не зависящего от концентрации аниона. Измерение оптической плотности растворов осуществляли на спектрофотометре СФ-46, снабженном термостатируемым кюветным отделением (в проведении спектральных измерений принимали участие Я. Свищева и О. Гирко). Константы ассоциации K_{as} катиона P^+ (Ct^+) с анионом (An^-) рассчитывали по данным спектрофотометрического анализа с использованием уравнений [11]:

$$K_{\text{as}} = [(\text{Ct}^+)_j \cdot \text{An}^{j-}] (c_{\text{An}^{j-}} - [(\text{Ct}^+)_j \cdot \text{An}^{j-}])^{-1} \times \\ \times (c_{\text{Ct}^+} - j[(\text{Ct}^+)_j \cdot \text{An}^{j-}]^{-j}, \quad (1)$$

$$[(\text{Ct}^+)_j \cdot \text{An}^{j-}] = (\epsilon_{\text{Ct}^+} c_{\text{Ct}^+} l - A) (j \epsilon_{\text{Ct}^+} - \epsilon_{\text{As}})^{-1} l^{-1}, \quad (2)$$

где $[(\text{Ct}^+)_j \cdot \text{An}^{j-}]$ – равновесная молярная концентрация ассоциата; $c_{\text{An}^{j-}}$ – начальная молярная концентрация аниона; c_{Ct^+} – начальная молярная концентрация П (не изменяющаяся в пределах серии); l – толщина поглощающего слоя; A – оптическая плотность раствора, содержащего катион с соответствующей концентрацией противоиона при определенной длине волны поглощения λ ; ϵ_{Ct^+} и ϵ_{As} – коэффициенты молярного поглощения катиона Ct^+ и ассоциата $(\text{Ct}^+)_j \cdot \text{An}^{j-}$ при данной длине волны λ соответственно. Значения K_{as} по-

лучали при $c_{\text{Ct}^+} = 6 \times 10^{-7}$ моль/л, 12 значениях $c_{\text{An}^{j-}}$ (от 4×10^{-7} до 6×10^{-5} моль/л) и трех рабочих длинах волн (595, 600 и 605 нм). Доверительные интервалы констант ассоциации рассчитывали для вероятности 0.95.

При пересчете K_{as} на термодинамические значения (K_{as}^T) использовали уравнение Дебая–Хюккеля во втором приближении, для оценки параметров растворителя в котором использовали известную зависимость диэлектрической проницаемости воды от температуры [12]. Термодинамические характеристики (ΔG , ΔH , ΔS) ассоциации рассчитывали на основании полученных зависимостей $\lg K_{\text{as}}^T$ от температуры, уравнений Гиббса–Гельмгольца

$$\frac{\partial \ln K_{\text{as}}^T}{\partial (1/T)} = \frac{-\Delta H}{R},$$

соотношений

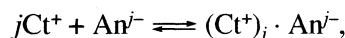
$$\lg \frac{K_{\text{as}}^T(T_1)}{K_{\text{as}}^T(T_2)} = \frac{-\Delta H(T_2 - T_1)}{2.303 RT_1 T_2}, \quad \Delta G = -RT \ln K_{\text{as}}^T,$$

$$\Delta S = -(\Delta G - \Delta H)/T,$$

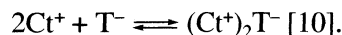
где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С использованием спектрофотометрических методов определения состава ассоциатов нами установлено, что процесс ассоциации катиона P^+ с анионами при обычной температуре и концентрации цианина до 6×10^{-7} моль/л (при более высоких концентрациях П наблюдается димеризация цианина) можно представить схемами [4]:



где An^{j-} – анионы красителей, и



На рис. 1 представлены температурные зависимости констант ассоциации для $\text{P}^+ \cdot \text{B}^-$ и $\text{P}^+ \cdot \text{Э}^-$ вида:

$$\lg K_{\text{as}}^T (\text{P}^+ \cdot \text{B}^-) = -1.51_{(0.15)} + 2.23_{(0.046)} \times 10^3 T^{-1},$$

$$\lg K_{\text{as}}^T (\text{P}^+ \cdot \text{Э}^-) = -3.01_{(0.14)} + 2.50_{(0.043)} \times 10^3 T^{-1},$$

коэффициенты корреляций 0.998; числа в скобках – стандартное отклонение соответствующего параметра. С ростом температуры наблюдается понижение устойчивости ассоциатов: для $\text{P}^+ \cdot \text{B}^-$ величина $\lg K_{\text{as}}^T$ уменьшается от 6.12 ± 0.04 при 293 К до 5.27 ± 0.07 при 329 К, для $\text{P}^+ \cdot \text{Э}^-$ значение $\lg K_{\text{as}}^T = 5.54 \pm 0.05$ и 4.60 ± 0.07 соответственно. Обращает на себя внимание то, что для ионных

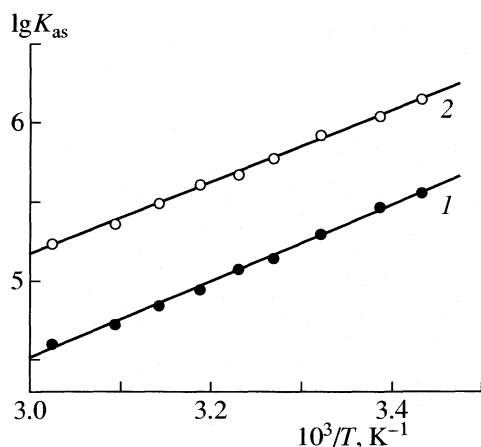


Рис. 1. Зависимости $\lg K_{as}^T$ от температуры для ассоциатов $P^+ \cdot E^-$ (1) и $P^+ \cdot B^-$ (2).

ассоциатов, содержащих крупные органические ионы с π -электронными системами и в ассоциатообразовании которых некулоновские взаимодействия выражены гораздо сильнее, изменение K_{as}^T с температурой больше (практически в 10 раз для температурного интервала 37 К), нежели для ассоциатов, содержащих неорганические или сравнительно небольшие органические ионы (всего в 2–3 раза даже для более широкого диапазона температур) [13].

Обнаруженный нами довольно резкий ход температурной зависимости K_{as}^T при практически постоянстве ΔG ассоциации (ΔG составляет –34 и –33 кДж/моль при 293 и 329 К для $P^+ \cdot B^-$; –31 и –29 кДж/моль для $P^+ \cdot E^-$ соответственно) свидетельствует о том, что ассоциатообразование с участием крупных катиона P^+ и анионов B^- или E^- происходит в значительной мере за счет неспецифических и ненасыщаемых ван-дер-ваальсовых (в том числе не зависящих от температуры

дисперсионных), а также гидрофобных (усиливающихся с ростом температуры [14]) взаимодействий. Иначе говоря, ослабление кулоновских сил при возрастании температуры (энергия диполь-дипольных взаимодействий обратно пропорциональна температуре [15]) частично компенсируется гидрофобной и дисперсионной составляющими взаимодействий. К тому же доля кулоновских взаимодействий в ассоциатах с Б и Э оказывается примерно одинаковой, судя по близким значениям коэффициентов линейных зависимостей рис. 1 (2.2 и 2.5 соответственно).

Линейный характер температурных зависимостей для этих ассоциатов дает основание полагать, что энтальпия ассоциатообразования в данном температурном интервале практически постоянна, а в растворе, независимо от температуры, присутствуют ассоциаты только состава 1 : 1. Однако политермическое исследование других ассоциатов позволило установить далеко не очевидный факт: для Т и Б при повышенных температурах возможно сосуществование ассоциатов разного стехиометрического состава – 2 : 1 и 1 : 1. В связи с этим нами более детально рассмотрено влияние температуры на стехиометрию ассоциатов в системах П + Т и П + Б.

Как видно из рис. 2а, при обычной температуре спектральные серии, полученные по приведенной выше методике, характеризуются наличием изобестических точек. Это указывает на постоянство числа компонентов в изучаемой системе [16]. При высоких температурах (рис. 2б) изобестические точки практически отсутствуют. Нами предположено, что данный факт может свидетельствовать о нарушении стехиометрических соотношений и возникновении в системе ассоциатов другого состава. Такое предположение подтвердилось результатами расчета K_{as}^T . Если считать, что существуют ассоциаты только одного состава, то расчет дает не имеющие смысла отрицательные значения K_{as}^T . Применение для анализа полученных

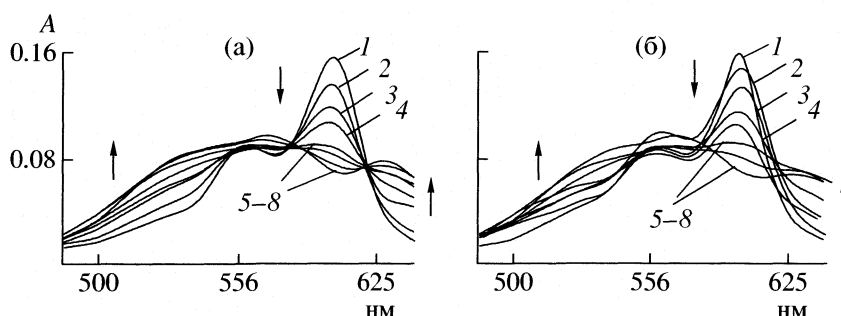


Рис. 2. Изменение светопоглощения в системе П + Т при 298 (а) и 324 К (б); $c_P = 6.0 \times 10^{-7}$ моль/л, $c_T = 1.0 \times 10^{-6}$ (1), 2.0×10^{-6} (2), 4.0×10^{-6} (3), 6.0×10^{-6} (4), 8.0×10^{-6} (5), 1.0×10^{-5} (6), 3.0×10^{-5} (7), 5.0×10^{-5} (8). Стрелками показаны спектральные сдвиги участков полос поглощения. Раствор сравнения – вода. Толщина поглощающего слоя 5.00 см; рН 6.9.

Таблица 1. Значения $\lg K_{as}^T$ и ΔG , кДж/моль, образования ассоциатов Π^+ с анионами T^- и P^{2-}

T, K	$\lg K_{as}^T$	$-\Delta G$	$\lg K_{as}^T$	$-\Delta G$
	$(\Pi^+)_2 \cdot T^-$		$(\Pi^+)_2 \cdot P^{2-}$	
293	13.30 ± 0.10	74.6	13.62 ± 0.06	75.8
297	12.96 ± 0.04	73.7	13.55 ± 0.04	77.0
302	12.72 ± 0.05	73.4	13.42 ± 0.03	77.4
306	12.48 ± 0.08	73.1	13.33 ± 0.05	78.1
311	12.23 ± 0.06	72.7	13.14 ± 0.04	78.2
315	12.08 ± 0.04	72.9	13.04 ± 0.06	78.6
319	11.70 ± 0.10	71.5	12.89 ± 0.04	78.7
324	11.43 ± 0.06	72.6	12.77 ± 0.03	79.2
329	11.12 ± 0.07	70.1	12.65 ± 0.05	79.7
	$\Pi^+ \cdot T^-$		$\Pi^+ \cdot P^{2-}$	
306	—	—	7.25 ± 0.04	42.5
311	—	—	7.00 ± 0.03	41.3
315	—	—	6.76 ± 0.02	40.8
319	7.28 ± 0.04	44.4	6.55 ± 0.04	40.0
324	6.72 ± 0.03	41.7	6.36 ± 0.03	39.5
329	5.73 ± 0.07	36.1	6.24 ± 0.02	39.3

экспериментальных данных компьютерной программы CLINP [17] также позволило выявить наличие в растворе ассоциатов различной стехиометрии. В табл. 1 приведены значения $\lg K_{as}^T$ и ΔG для ассоциатов T^- и P^{2-} при различных температурах, а значения ΔG (± 0.9 кДж/моль), ΔS (± 5 Дж/(моль К)) и ΔH (± 1.5 кДж/моль) ассоциатов при 293 К представлены в табл. 2. Как видно из представленных данных, прочность всех ассоциатов закономерно уменьшается с повышением температуры, а процесс ионной ассоциации экзотермичен.

На основании имеющихся представлений [15] о знаках термодинамических характеристик взаимодействий можно проанализировать относительный вклад каждого из них в суммарную величину. Так, гидрофобные взаимодействия характеризуются значениями $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$. Это связано с разрушением структуры растворителя при

образовании ассоциата и ростом доли свободных молекул растворителя ($\Delta S > 0$), что, в свою очередь, требует увеличения энтальпии системы. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия и образование водородных связей в среде с низкой диэлектрической проницаемостью могут быть охарактеризованы условиями: $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, $\Delta G < 0$, а электростатические взаимодействия – $\Delta H \sim 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$. Попутно отметим, что применительно к водным системам знак величины ΔS может быть различным. Отрицательное значение соответствует образованию структур, происходящему без разрушения гидратных оболочек взаимодействующих ионов, а увеличение энтропии – процессам разрушения гидратных оболочек [18].

Существенная роль дисперсионных и гидрофобных взаимодействий отмечена в ассоциатообразовании ряда красителей, например, для ассоциата акридиновый оранжевый (АО)⁺ кофеин состава 1 : 1 ($\Delta G = -13.8 \pm 0.2$ кДж/моль, $\Delta H = -20.4 \pm 1.0$ кДж/моль, $\Delta S = -22.1 \pm 3.5$ Дж/(моль К)) [19]. Исходя из значений химических сдвигов для протонов в водном растворе, проведен расчет наиболее вероятной структуры ассоциата. В таком ассоциате плоскости молекул параллельны друг другу и расположены на расстоянии 0.34 нм, что вызывает сильное перекрывание ароматических колец взаимодействующих молекул и, как следствие, резкое усиление дисперсионных взаимодействий. Кроме того, величина ΔS ассоциации АО с кофеином более, чем в 2 раза выше изменения эн-

Таблица 2. Термодинамические характеристики ассоциатов Π

Ассоциат	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta G$, кДж/моль	ΔS , Дж/(моль К)
$\Pi^+ \cdot \Xi^-$	47	31	-55
$\Pi^+ \cdot B^-$	42	34	-27
$(\Pi^+)_2 \cdot P^{2-}$	71	76	17
$(\Pi^+)_2 \cdot T^-$	109	75	-116

тропии самоассоциации АО или кофеина ($\Delta S = -57.3 \pm 2.5$ Дж/(моль К) и -49.8 ± 1.1 Дж/(моль К), соответственно [20]). Данный факт свидетельствует о том, что при образовании ассоциата АО с кофеином, помимо дисперсионных взаимодействий, весомую роль играют гидрофобные взаимодействия.

Достаточная прочность разнородного ассоциата бромистого этидия с антрациклиновым антибиотиком дауномицином (D) обуславливается дисперсионными взаимодействиями и наличием межмолекулярной водородной связи. Такой вывод сделан авторами работы [21] на основании рассчитанных довольно больших отрицательных значений энтальпии и энтропии ассоциатообразования (-42.5 ± 3.3 кДж/моль и -74 ± 12 Дж/(моль К) соответственно). Кроме того, этот вывод подтверждается структурными особенностями взаимодействующих частиц, а также рассчитанной наиболее вероятной структурой ассоциата.

Взаимодействие P^{2-} с двухзарядным катионом N,N'-диметил-4,4'-бипиридиния характеризуется отрицательными значениями энтальпии (-36.6 ± 2 кДж/моль), энергии Гиббса ассоциации (-22.6 ± 1.1 кДж/моль), энтропии (-48.0 ± 0.3 Дж/(моль К)) и происходит за счет электростатических и донорно-акцепторных π - π -взаимодействий, что хорошо согласуется с известными структурными характеристиками указанных органических ионов [22].

Эти и другие литературные данные свидетельствуют в пользу правомочности использования набора значений термодинамических параметров для описания относительного вклада взаимодействий при ассоциатообразовании. Судя по довольно большому отрицательным значениям энтальпии (табл. 2), ассоциация с участием содержащих π -электронную систему цианиновых красителей в значительной степени обуславливается дисперсионными взаимодействиями. Этому способствует планарность катиона П и возможная "сэндвичевая" структура (рис. 3) ассоциатов (здесь и далее – пространственная оптимизация ионов полуэмпирическим методом PM3 [23]). Из числа изученных ассоциатов состава 1 : 1 наибольший вклад данные взаимодействия вносят в устойчивость ассоциата $P^{+} \cdot \bar{E}^{-}$. На это указывают отрицательные значения энтропии ассоциации (табл. 2) и стерические преимущества более уплощенного аниона $\bar{E}^{-}$ по сравнению с B^{-} : присутствие разветвленных алкильных заместителей в Б отрицательно влияет на планарность аниона.

Наиболее отрицательные значения энтальпии и энтропии ассоциации свойственны ассоциату $(P^{+})_2 \cdot T^{-}$, поскольку сферический однозарядный анион T^{-} имеет хорошо разветвленную π -электронную систему и за счет дисперсионных сил оказывается способным координировать два катиона

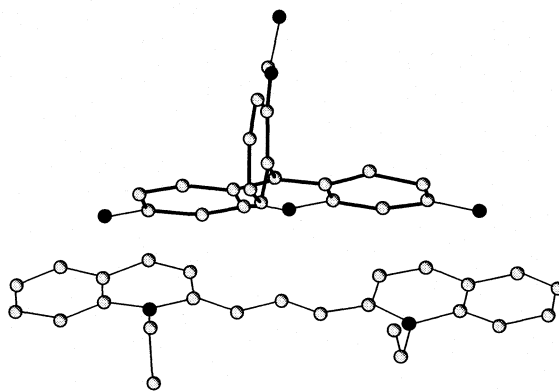


Рис. 3. Расположение ионов в ассоциате $P^{+} \cdot \bar{E}^{-}$ (цианин ниже). Расстояние между плоскостями красителей 3.5–5 Å (молекулы растворителя и водородные атомы красителей не изображены).

цианина, причем роль электростатических взаимодействий в большей мере существенна для ассоциата $P^{+} \cdot T^{-}$ по сравнению с ассоциатом $(P^{+})_2 \cdot T^{-}$, на что указывает более динамичное понижение K_{as}^T с ростом температуры (см. табл. 1).

При ассоциации P^{+} с анионом P^{2-} (имеющим восемь атомов галогенов и потому наименее гидрофильным из числа изученных анионов) преобладают гидрофобные взаимодействия. Принципиальное отличие ассоциата Р от остальных состоит в том, что, как уже указывалось, гидрофобные взаимодействия в состоянии разрушать в процессе ассоциации гидратные оболочки ионов. Результатом этого является образование ионных пар по контактному типу (энтропия положительна), в отличие от других, сольватно-разделенных ассоциатов (энтропия отрицательна).

Таким образом, анализ совокупности термодинамических характеристик способствует выявлению вклада различных типов взаимодействий в процесс ассоциатообразования, а политермическое исследование позволяет объяснить особенности ионной ассоциации красителей в водном растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаповалов С.А., Коваль В.Л., Мchedлов-Петросян Н.О. и др. // Докл. НАН Украины. 1999. № 2. С. 156.
2. Давиденко Н.А., Ищенко А.А. // Теорет. и эксперим. химия. 2002. Т. 38. № 2. С. 84.
3. Мchedлов-Петросян Н.О., Клочков В.К., Андриевский Г.В. и др. // Журн. научн. и прикл. фотогр. 2001. Т. 46. № 1. С. 3.
4. Шаповалов С.А., Свищева Я.А., Ларин В.И. // Укр. хим. журн. 2002. Т. 68. № 4. С. 107.
5. Шаповалов С.А., Свищева Я.А. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 3. С. 463.

6. Шаповалов С.А., Свищева Я.А., Ларин В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. № 4. С. 37.
7. Шаповалов С.А., Львовская М.И. // Вестн. Харьк. национальн. ун-та. Химия. 2002. Вып. 9(32). С. 157.
8. Шаповалов С.А., Свищева Я.А. // Там же. 2003. Вып. 10(33). С. 132.
9. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев: Наук. думка, 1994. 232 с.
10. Шаповалов С.А., Свищева Я.А. // Вестн. Харьк. национальн. ун-та. Химия. 2000. Вып. 5 (28). С. 112.
11. Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Попов С.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 5. С. 950.
12. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей: Справочник. М.: Изд-во стандартов, 1972. 412 с.
13. Фиалков Ю.Я., Горбачёв В.Ю., Каменская Т.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2162.
14. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1989. 312 с.
15. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
16. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
17. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков: Фолио, 2000. 288 с.
18. Миронов В.Е. // Успехи химии. 1966. № 6. С. 1102.
19. Веселков Д.А., Сигаев В.А., Высоцкий С.А. и др. // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 1. С. 86.
20. Robinson B.H., Löffler A., Schwarz G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1973. V. 69. № 1. P. 56.
21. Веселков Д.А., Евстигнеев М.П., Козинцев В.В. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 879.
22. Willner I., Eichen Y., Joselevich E. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 14. P. 6061.
23. Stewart J.J.P. // J. Computat. Chem. 1989. V. 10. № 2. P. 209.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 536.758+541.124

ВЫЧИСЛЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ СУММЫ ОСЦИЛЛЯТОРА МОРЗЕ. КУМУЛЯНТНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

© 2005 г. М. Л. Стрекалов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химической кинетики и горения, Новосибирск

E-mail: strekalov@ns.kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 26.03.2004 г.

Предложен метод приближенной аналитической оценки колебательной статистической суммы, позволяющий получать равномерно пригодное приближение во всем диапазоне температур. Учтено влияние связи колебаний с вращением.

Несмотря на громадный прогресс в компьютерных вычислениях, не уменьшается интерес к приближенному аналитическому описанию термодинамических функций газов во всем диапазоне изменения температуры от нуля и до границы тепловой диссоциации молекул. Колебательный вклад в различные термодинамические функции выражается через величину колебательной статистической суммы (Q) и ее первые две производные по температуре; она используется также в расчетах распределения молекул между различными колебательными состояниями и встречается в выражении для интенсивностей колебательно-вращательных переходов. Такое описание необходимо также для оценки влияния ангармоничности колебаний и взаимодействия колебаний с вращением на скорость реакций, которые в статистической теории выражаются через суммы состояний активированной и невозбужденной молекулы [1, 2]. Для оценки таких эффектов можно применить метод эффективных классических статсумм [3] или полуклассическое приближение [4]. В этой работе будет приведена простая аналитическая формула для суммы состояний осциллятора Морзе, которую удастся вывести, применяя метод кумулянтного разложения [5]. В рамках этого подхода удастся также легко оценить влияние эффектов взаимодействия колебаний с вращением.

При больших амплитудах молекулярных колебаний гармоническое приближение становится непригодным. Для наших целей будем использовать модель осциллятора Морзе, которая хорошо описывает энергетические уровни реальных молекул с учетом конечного числа уровней в колебательном спектре. В этом случае имеем

$$E_n = \hbar \omega_e (n + 1/2) [1 - x_e (n + 1/2)], \quad (1)$$

где n меняется от нуля до $n_{\max} = N$, определяемого условием $E_{N+1} \leq E_N$. Это неравенство для осцилля-

тора Морзе дает $N = 1/2x_e$. В этих выражениях x_e – константа ангармонизма для двухатомных молекул.

Будем исходить из определения колебательной части статистической суммы

$$Q = \sum_{n=0}^N \exp[-\varepsilon_0 - \theta(1 - x_e)n + x_e \theta n^2]. \quad (2)$$

Ради краткости обозначений положим $\theta = \hbar \omega_e / k_B T$ и через $\varepsilon_0 = \theta(1 - x_e/2)/2$ обозначим энергию нулевых колебаний в единицах $k_B T$. Вначале подробно рассмотрим случай гармонического осциллятора с конечным числом уровней (“обрезанный” осциллятор). Вычисление статистической суммы производится элементарно

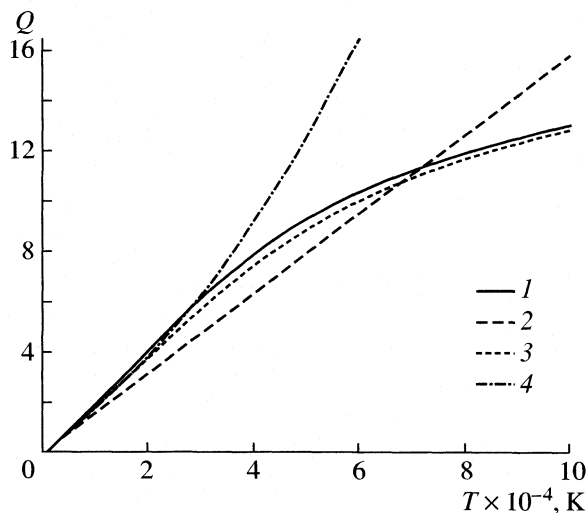
$$Q_h(\theta) = \sum_{n=0}^N e^{-n\theta} = \frac{1 - e^{-(N+1)\theta}}{1 - e^{-\theta}}. \quad (3)$$

Введем обозначение для моментов этого распределения

$$m_k(\theta) = \frac{1}{Q_h(\theta)} \sum_{n=0}^N n^k e^{-n\theta}. \quad (4)$$

Поскольку каждый момент пропорционален производной соответствующего порядка от выражения (3) по θ , то все они в принципе могут быть рассчитаны аналитически. После элементарных вычислений результат запишем в виде общей формулы ($k = 1, 2, \dots$)

$$m_k(\theta) = \frac{e^{-\theta}}{1 - e^{-(N+1)\theta}} \times \left[\frac{f_k(\theta)}{(1 - e^{-\theta})^k} - e^{-N\theta} \sum_{p=0}^k \binom{k}{p} N^{k-p} \frac{f_p(\theta)}{(1 - e^{-\theta})^p} \right]. \quad (5)$$



Колебательная часть статистической суммы $H_2(Q)$ в зависимости от температуры: 1 – осциллятор Морзе, 2 – гармонический осциллятор, 3 – первое кумулянтное приближение, 4 – предел больших N .

При $p = 0$ полагаем $f_0(\theta) = 1$ и остальные функции $f_p(\theta)$ можно найти из уравнения

$$f_p(\theta) = \sum_{r=0}^{p-1} A_{pr} e^{-r\theta}. \quad (6)$$

В справочных целях приведем коэффициенты A_{pr} , достаточные для нахождения первых шести функций этого вида

$$A = \begin{pmatrix} 1 & & & & & \\ 1 & 1 & & & & \\ 1 & 4 & 1 & & & \\ 1 & 11 & 11 & 1 & & \\ 1 & 26 & 66 & 26 & 1 & \\ 1 & 57 & 302 & 302 & 57 & 1 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Выражения для первых двух моментов, которые понадобятся в дальнейшем, таковы:

$$m_1(\theta) = \frac{e^{-\theta}}{1 - e^{-(N+1)\theta}} \left[\frac{1}{1 - e^{-\theta}} - e^{-N\theta} \left(N + \frac{1}{1 - e^{-\theta}} \right) \right], \quad (8)$$

$$m_2(\theta) = \frac{e^{-\theta}}{1 - e^{-(N+1)\theta}} \left[\frac{1 + e^{-\theta}}{(1 - e^{-\theta})^2} - e^{-N\theta} \left(N^2 + \frac{2N}{1 - e^{-\theta}} + \frac{1 + e^{-\theta}}{(1 - e^{-\theta})^2} \right) \right]. \quad (9)$$

Теперь вернемся к определению (2). Последнее слагаемое в экспоненте можно рассматривать как возмущение и, следовательно, законно разложить его в степенной ряд, так что сразу получаем

$$Q = Q_h(\theta_s) e^{-\varepsilon_0} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(x_e \theta)^k}{k!} m_{2k}(\theta_s), \quad (10)$$

где $\theta_s = \theta(1 - x_e)$, как это видно из (2). Основная идея дальнейшего вывода состоит в следующем: сумму, фигурирующую в (10), представим в виде кумулянтного разложения по степеням $x_e \theta$ [5]

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(x_e \theta)^k}{k!} m_{2k}(\theta_s) = \exp \left(\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(x_e \theta)^k}{k!} \mu_k \right), \quad (11)$$

где

$$\mu_1 = m_2(\theta_s),$$

$$\mu_2 = m_4(\theta_s) - m_2(\theta_s)^2, \quad (12)$$

$$\mu_3 = m_6(\theta_s) - 3m_2(\theta_s)m_4(\theta_s) + 2m_2(\theta_s)^3$$

и т.д. Тогда из (10)–(12) получаем для колебательной статистической суммы выражение тождественное (2), но записанное по-другому

$$Q = Q_h(\theta_s) \exp[-\varepsilon_0 + x_e \theta m_2(\theta_s) + C_Z]. \quad (13)$$

Если для слагаемого C_Z ограничиться поправкой второго порядка по $x_e \theta$, а именно

$$C_Z = \frac{(x_e \theta)^2}{2} [m_4(\theta_s) - m_2(\theta_s)^2], \quad (14)$$

то выражение (13) становится приближенным. Однако главное достижение от применения кумулянтного разложения состоит в том, что уже первое приближение дает достаточно высокую точность, позволяя получать равномерно пригодное приближение статистической суммы во всем диапазоне температур (рисунок).

Для почти всех двухатомных молекул параметр N – очень большое число: $N = 18$ для водорода, т.е. “легкой” молекулы и $N = 174$ для “тяжелого” йода [6]. Рассмотрим теперь частный случай, когда число колебательных уровней можно формально устремить к бесконечности. Будем считать, что $N\theta \gg 1$ и опустим все зависящие от N слагаемые в (9). Тогда выражение (13) для коле-

бательной статистической суммы можно переписать следующим образом

$$Q = \frac{1}{2 \operatorname{sh}(\theta_s/2)} \exp \left[-\frac{x_e \theta}{4} + \frac{x_e \theta e^{-\theta_s/2} \operatorname{cth}(\theta_s/2)}{2 \operatorname{sh}(\theta_s/2)} \right]. \quad (15)$$

В качестве примера на рисунке приведены результаты расчета статистической суммы водорода с $\omega_e = 4401 \text{ см}^{-1}$ и $x_e \omega_e = 121 \text{ см}^{-1}$ [6]. На рисунке приведены точные значения Q , рассчитанные по (2), приближенные значения, найденные согласно уравнений (13) и (15) с $C_Z = 0$, а также данные, соответствующие гармоническому осциллятору с $N = \infty$. Как видно, аналитическая формула (13) дает хорошее согласие во всем исследованном интервале температур с максимальной погрешностью не более 8%. С учетом поправки второго порядка (14) максимальная погрешность уменьшается до 3%. Интересно отметить, что в асимптотическом пределе ($T \rightarrow \infty$) статистическая сумма стремится к пределу $N + 1$ для всех моделей, оперирующих с конечным числом колебательных уровней, включая гармонический осциллятор с обрезанием. К этому стоит добавить, что во всей области температур, ограниченной сверху точкой T_c , где происходит пересечение кривых 1 и 4 (рисунок), приближение (15) дает даже меньшую погрешность, чем исходное уравнение (13), из которого оно было получено. Приведем численные значения температуры T_c для ряда молекул: водород – 29000, азот – 69000, йод – 13000 К. Ясно, что при таких температурах происходит практически полная тепловая диссоциация этих молекул [1, 2, 7]. Следовательно, с практической точки зрения (15) можно применять во всей области температур, где молекула существует как связанная система.

При достаточно высоких температурах, когда возбуждены колебания с большими квантовыми числами n , могут стать существенными не только эффекты ангармоничности колебаний, но также взаимодействие колебаний с вращением молекул. В этом случае внутреннюю статистическую сумму можно представить как произведение вращательной части, колебательной части и поправки ΔQ к статистической сумме. При совместном учете колебательных и вращательных степеней свободы нужно записать для энергии уровней выражение $E_n + E_j + \Delta E_{nj}$, в котором поправка, возникающая из-за взаимодействия колебаний с вращением, выглядит как [6]

$$\Delta E_{nj} = -\alpha_e \left(n + \frac{1}{2} \right) j(j+1), \quad (16)$$

где α_e – константа взаимодействия колебаний с вращением, j – квантовое число вращательного углового момента. Слагаемое $-\alpha_e/2$ можно вклю-

чить в определение вращательной постоянной B_0 основного колебательного уровня. Далее поступаем также как при выводе уравнения (13). Добавляя к ангармонической поправке слагаемое (16), сразу находим

$$\Delta Q = \exp \left[\frac{\alpha_e}{B_0} m_1(\theta_s) \beta I_1(\beta) \right], \quad (17)$$

где $\beta = B_0/k_B T$ и

$$I_1(\beta) = \frac{1}{Q_{\text{rot}}} \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)j(j+1) \exp[-\beta j(j+1)]. \quad (18)$$

При высоких температурах, когда $\beta \ll 1$, выражение $\beta I_1(\beta)$ можно представить в виде степенного ряда

$$\beta I_1(\beta) = 1 - \frac{1}{3}\beta - \frac{1}{45}\beta^2 - \frac{8}{945}\beta^3 - \dots \quad (19)$$

Заметим, что при $\beta \ll 1$ неравенство $N\theta \gg 1$ будет выполняться вплоть до очень высоких температур, и тогда момент $m_1(\theta_s)$ из (8) можно записать приближенным образом, формально устремив N к бесконечности. Ангармоничность колебаний и взаимодействие колебаний с вращением являются эффектами принципиально одного порядка малости. С учетом обоих эффектов приходим к окончательному результату

$$Q = \frac{1}{2 \operatorname{sh}(\theta_s)} \exp \left[-\frac{x_e \theta}{4} + \frac{e^{-\theta_s/2} (x_e \theta \operatorname{cth}(\theta_s/2) + \alpha_e/B_0)}{2 \operatorname{sh}(\theta_s/2)} \right]. \quad (20)$$

Поскольку нет никаких ограничений снизу по температуре для справедливости уравнения (15), то при необходимости можно повысить точность формулы (20), учитывая поправки по β из (19). Эта аналитическая формула дает оценку статистической суммы с очень хорошей точностью. Например, максимальная погрешность не превышает 1% при температурах меньших 5000, 12000 и 2400 К для водорода, азота и йода соответственно.

В заключение сделаем два замечания. Во-первых, чтобы получить желаемую оценку статистической суммы достаточно знать спектроскопические параметры ω_e и $x_e \omega_e$, а для учета влияния взаимодействия колебаний с вращением еще два параметра B_e и α_e . Так что аналитическая формула (20) действительно очень удобна для использования. Во-вторых, развитый метод может быть очень полезным для случая многоатомных молекул. В частности, для невырожденных колебаний

можно сразу использовать формулу (20) с соответствующим изменением обозначений. Для вырожденных колебаний необходимо в выражении для энергии колебательных уровней учитывать добавку, из-за которой происходит расщепление уровней, зависящее от квантовых чисел колебательных угловых моментов и симметрии расщепляемых уровней [8]. Предварительные результаты, полученные в этом направлении, являются обнадеживающими.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970.
2. Кузнецов Н.М. Кинетика мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1982.
3. Feynman R.P., Kleinert H. // Phys. Rev. A. 1986. V. 34. № 6. P. 5080.
4. Korsch H.J. // J. Phys. A. 1979. V. 12. № 9. P. 1521.
5. Kubo R. // J. Phys. Soc. Japan. 1962. V. 17. № 7. P. 1100.
6. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980.
7. Hansen C.F. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 10. P. 7226.
8. Жилинский Б.И., Перевалов В.И., Тюттерев В.Г. Метод неприводимых тензорных операторов в теории спектров молекул. Новосибирск. Наука, 1987.

ПАМЯТИ В.В. ГРОМОВА (1931–2004 гг.)

2 августа 2004 г. скончался выдающийся физикохимик, профессор, доктор химических (1969) и физико-математических (1991) наук, главный научный сотрудник Института физической химии РАН, заместитель главного редактора “Журнала физической химии” Владимир Всеволодович Громов.

В.В. Громов окончил химический факультет Горьковского государственного университета. После аспирантуры и защиты в 1958 г. кандидатской диссертации он стал сотрудником Института физической химии, с которым и была связана его научная деятельность в течение почти 50-ти лет.

В.В. Громов широко известен у нас в стране и за рубежом работами по исследованию радиационно-стимулированных гетерогенных процессов, по радиационной химии и физикохимии твердого тела, радиоэкологии океана. Им опубликовано более 400 научных работ, в том числе 9 монографий. В 1989 г. работы В.В. Громова в области радиохимии были отмечены премией АН СССР имени академика В.Г. Хлопина. Многие ученики В.В. Громова защитили кандидатские и докторские диссертации.

В.В. Громов способствовал становлению и утверждению нового научного направления, связанного с исследованиями воздействия радиоактивных излучений на конденсированные среды – физической радиохимии. Им сформулированы основные принципы воздействия ионизирующего излучения на процессы растворения кристаллических веществ. Под руководством В.В. Громова выполнен цикл исследований воздействия ионизирующих излучений на растворение оксидов урана в кислых и щелочно-карбонатных средах. Обобщение этого цикла работ нашло отражение в монографиях: “Влияние ионизирующего излучения на кинетику растворения твердых тел” (1976 г.) и “Радиационное выщелачивание оксидов урана” (1986 г., совместно с Д. Абдулаевым). Исследования В.В. Громова в области радиоэкологии океана были обобщены в монографиях: “Искусственные радионуклиды в морской среде” (1975 г., совместно с В.И. Спицыным) и “Техногенная радиоактивность Мирового океана” (1986 г., совместно с А.И. Москвиным и В.А. Сапожниковым). В этих работах наряду с анализом физико-химических проблем рассмотрен процесс усвоения и переноса радиоактивных элементов по биоцепям.



В.В. Громов – автор двух научных открытий (1985 и 1986 гг.), которые регистрировались в СССР. Им обнаружено влияние поляризации твердых диэлектриков на скорость их растворения, позволившее разработать новый метод регулирования скорости растворения изменением поляризации твердой фазы, а также открыто существование заряженного приповерхностного слоя у радиоактивных твердых веществ-диэлектриков, которое, как оказалось, обуславливает ряд особенностей гетерогенных процессов с участием радиоактивных твердых тел.

Ряд исследований, выполненных под руководством В.В. Громова, связан с выявлением воздействия радиационно-химических процессов на свойства оптически активных и фотохромных стекол, высокотемпературных сверхпроводников, материалов квантовой электроники, перспективных материалов blankets термоядерных реакторов. Качественный скачок в развитии этих фундамен-

тальных исследований стал возможен благодаря разработанному В.В. Громовым с сотр. принципиально новому методу акустического зондирования пространственного распределения электрических зарядов и полей в материалах любой природы. Часть этих работ изложена в монографиях “Электрический заряд в облученных материалах” (1982 г.) и “Радиационная физика и химия гетерогенных систем” (1988 г., совместно с А.Г. Котовым).

В последние годы В.В. Громов уделял большое внимание проблемам утилизации радиоактивных отходов. Эти работы велись совместно с исследователями из США, намечалось активное сотрудничество с зарубежными учеными и по другим направлениям.

В.В. Громов вел обширную научно-организационную работу. Он был заместителем директора Института физической химии, входил в состав Научного совета РАН по радиационной физике твердого тела и межведомственного Научного совета по радиохимии, был членом экспертного

совета ВАК по химии и диссертационных советов, экспертом РФФИ, на протяжении многих лет входил в состав редколлегии “Журнала физической химии”, а с 1998 г. являлся заместителем главного редактора журнала. Он также был членом редколлегии журнала “Материаловедение”. В последние годы В.В. Громов активно участвовал и в педагогической работе, читая лекции студентам и аспирантам.

Кончина В.В. Громова – огромная утрата для российской и мировой науки, для всех людей, знавших его, доброго и честного человека, готового прийти в нужный момент на помощь. Он тяжело переживал нынешнее состояние российской науки и делал все возможное в его силах для сохранения научного потенциала нашей страны.

*Коллеги, сотрудники,
Редколлегия и редакция
“Журнала физической химии”*

Сдано в набор 17.09.2004 г.

Подписано к печати 06.01.2005 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 8.9 тыс.

Уч.-изд. л. 25.1

Бум. л. 12.0

Тираж 366 экз.

Зак. 9130

Учредитель: Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099, Москва, Шубинский пер., 6