

Том 79, Номер 7

ISSN 0044-4537
Июль 2005



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



<http://www.malk.ru>



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ 79 № 7 2005 Июль

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,
Л.М. Кустов (*ответственный секретарь*), В.В. Лунин,
В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский,

М.С. Сафонов, Н.Ф. Степанов (*заместитель главного редактора*),
Р.З. Сагдеев, 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"

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 7, 2005

К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

Ориентационная упорядоченность в холестерической фазе новых оптически активных фенилбензоатов

И. И. Константинов

1159

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Двухкомпонентные системы на основе циклогексана и предельных углеводородов от $C_{12}H_{26}$ до $C_{22}H_{46}$

А. Ю. Копнина, И. П. Калинина, И. К. Гаркушин

1164

Фазовые равновесия в системах тиомочевина–хлороформ и тиомочевина–четырёххлористый углерод

Г. Н. Чехова, Ю. В. Шубин, Е. А. Месяц, Д. В. Пинаков, В. А. Логвиненко, Ю. М. Зеленин

1170

Стандартные энтальпии образования комплексов $Ln(Et_2dtc)_3(phen)$ (Ln : Sm, Eu и Gd)

Санпинг Чен, Шенгли Гао, Квинг Вей, Ганг Зай, Квижен Ши

1175

Влияние водородного связывания на энтальпии сольватации протонакцепторов в метаноле

Б. Н. Соломонов, М. А. Варфоломеев, В. Б. Новиков, А. Е. Климовицкий, Д. А. Файзуллин

1181

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Реакции озона с лигносульфонатом натрия в присутствии ионов железа

М. М. Ксенофонтова, А. Н. Митрофанова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин

1185

Реакции озона с лигнинами при различных значениях pH

М. М. Ксенофонтова, А. Н. Митрофанова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин

1189

Кинетика дегидрирования изопропанола на массивном никеле, модифицированном плазмохимическими обработками его поверхности

В. Д. Ягодовский, Н. Ю. Исаева, А. А. Кондарь, Ю. А. Кудрявцева, А. А. Трофимова

1194

Родиевые катализаторы на SiO_2 , TiO_2 и SiO_2-TiO_2 для риформинга метана диоксидом углерода

В. К. Юзвяк, В. Игначек

1199

Влияние соотношения Zr/Ti на свойства бинарных оксидов ZrO_2/TiO_2

А. Рунперт, Т. Парыйчак, Я. Горальский

1206

Свойства углеродных отложений на Co–Mo/Al₂O₃-катализаторах в процессе разложения ацетилена

Я. Грамс, Я. Горальский, Е. Шубякевич, Т. Парыйчак

1211

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термодинамические характеристики десорбции смеси вода–ДМСО с целлюлозного материала <i>А. Г. Захаров, О. В. Пелипец, М. И. Воронова, А. Н. Прусов, Г. В. Гиричев</i>	1216
Кинетика и механизм растворения золота в растворах тиосемикарбазида <i>Л. Ф. Козин, Б. И. Данильцев</i>	1220
Адиабатическая сжимаемость и структурные параметры гидратации сильных электролитов <i>В. Н. Афанасьев, А. А. Зайцев, Е. Ю. Тюнина, А. Н. Устинов</i>	1230
Электропроводность водных растворов полиэтиленгликоля <i>В. Ю. Цицерман, К. С. Стоилкович, А. М. Бережковский, С. М. Безруков</i>	1236
Модельный расчет предельных значений эквивалентной электропроводности многоатомных анионов в различных растворителях при 298.15 К <i>Е. М. Кузнецова</i>	1244
Избыточные молярные объемы и вязкости бинарных смесей эпихлоргидрин–спирты <i>У. С. Вурал</i>	1250

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Расчет вероятностей безызлучательных межизомерных переходов сложных молекул <i>В. И. Баранов, Л. А. Грибов</i>	1256
Оценка ван-дер-ваальсового взаимодействия молекул растворенного вещества и растворителя по ИК-спектрам <i>Б. Н. Соломонов, М. А. Варфоломеев, А. Е. Климовицкий, В. Б. Новиков</i>	1265
Конформация N,N-диметилкарбамоилхлорида: электронография, квантовая химия и колебательная спектроскопия <i>Л. С. Хайкин, О. Е. Грикина, А. Ковач, Л. В. Вилков</i>	1269
О некоторых соотношениях между полными энергиями молекулярных систем <i>И. В. Станкевич, Р. Сэто</i>	1275

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Регулирование состава поверхностного слоя монтмориллонита кислотной активацией <i>А. В. Бондаренко, Ю. Я. Филоненко, Л. И. Бельчинская, М. Л. Губкина, Н. С. Поляков</i>	1280
Сорбция азота и аргона на волокнистых композиционных материалах при давлениях до 50 МПа и температурах 347, 373, 393 К <i>Ан. А. Прибылов, Ал. А. Прибылов, М. М. Кардаш</i>	1285
Универсальные уравнения изотерм адсорбции на микропористых адсорбентах <i>А. М. Толмачев, М. И. Годовикова</i>	1291
Расчет коэффициентов подобия и энергии адсорбции газов и паров на цеолитах типа NaX <i>В. П. Колганов, Н. А. Потоколов, В. А. Федоров, А. М. Толмачев</i>	1295

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние различных факторов на кислотно-спиртовой синергизм десорбции антоцианов из сульфокатионита <i>А. В. Баерле, В. Л. Гуцану, А. В. Макарь, И. Г. Рошка</i>	1300
Сорбционное разделение электролитов на поперечно сшитом поливиниловом спирте <i>А. Н. Груздева, В. И. Горшков, А. Н. Гагарин, Н. Б. Феранонтов</i>	1305

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Диэлектрические потери жидкокристаллической фазы раствора <i>n</i> -алкилоксибензилиден- <i>n</i> - <i>n</i> -бутиланилинов во вращающемся магнитном поле <i>А. С. Лагунов, М. М. Анисимов, А. И. Грибков</i>	1308
--	------

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Механохимический синтез гидратов β -дикетонатов европия

И. В. Калиновская, В. Е. Карасев, А. В. Романченко

1313

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Диэлектрическая проницаемость 4-алкилокси-4'-формилазобензолов

В. В. Александрийский, С. А. Кувишинова, В. А. Бурмистров

1317

Интерпретация ионных радиусов Стокса в растворах электролитов

Е. М. Кузнецова

1321

Теплоемкость твердого селенида висмута (Bi_2Se_3)

А. С. Пашилкин, А. С. Малкова

1325

Энтропия активации возбуждения атома в области перехода жидкость – стекло

Б. Д. Сандитов, Ю. В. Аграфонов, Д. С. Сандитов

1328

Двухтемпературное концентрирование растворов электролитов на ионитах

В. А. Иванов, О. Т. Гавлина, В. И. Горшков, А. А. Ярославцев

1330

Адсорбция бензола и толуола нанослоями коронена

В. М. Матюк, В. К. Потапов

1332

Адсорбционные свойства компонентов системы InSb-CdTe

И. А. Кировская, Е. В. Миронова

1335

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Разделение изотопов ртути фотохимическим методом

Ю. В. Вязовецкий

1339

Contents

Vol. 79, No. 7, 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 RUSSIAN JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY

Orientation Order in the Cholesteric Phase of New Optically Active Phenyl Benzoates

I. I. Konstantinov

1159

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Two-Component Systems Based on Cyclohexane and Saturated Hydrocarbons from C₁₂H₂₆ to C₂₂H₄₆

A. Yu. Kopnina, I. P. Kalinina, and I. K. Garkushin

1164

Phase Equilibria in the Thiourea–Chloroform and Thiourea–Carbon Tetrachloride Systems

G. N. Chekhova, Yu. V. Shubin, E. A. Mesyats, D. V. Pinakov, V. A. Logvinenko, and Yu. M. Zelenin

1170

Standard Enthalpies of Formation of Ln(Et₂dtc)₃(phen) (Ln = Sm, Eu, and Gd)

S. Chen, S. Gao, Q. Wei, G. Xie, and Q. Shi

1175

The Influence of H-Bonding on the Enthalpies of Solvation of Proton Acceptors in Methanol

B. N. Solomonov, M. A. Varfolomeev, V. B. Novikov, A. E. Klimovitskii, and D. A. Faizullin

1181

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Ozone Reactions with Sodium Lignosulfonate in the Presence of Iron Ions

M. M. Ksenofontova, A. N. Mitrofanova, A. N. Pryakhin, and V. V. Lunin

1185

Ozone Reactions with Lignins at Various pH Values

M. M. Ksenofontova, A. N. Mitrofanova, A. N. Pryakhin, and V. V. Lunin

1189

The Kinetics of Isopropanol Dehydrogenation on Massive Nickel Modified by Plasma Chemical Treatment of Its Surface

V. D. Yagodovskii, N. Yu. Isaeva, A. A. Kondar', Yu. A. Kudryavtseva, and A. A. Trofimova

1194

Titania–Silica Supported Rhodium Catalysts for the Reforming of Methane with Carbon Dioxide

W. K. Jóźwiak and W. Ignaczak

1199

Physicochemical Properties of ZrO₂/TiO₂ Binary Oxides

A. Ruppert, T. Paryjczak, and J. Góralski

1206

Temperature-Programmed Studies of Carbon Deposits Arising on Co–Mo/Al₂O₃ Catalyst in Acetylene Decomposition

J. Grams, J. Góralski, E. Szubiakiewicz, and T. Paryjczak

1211

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Thermodynamic Characteristics of the Desorption of a Water–DMSO Mixture from a Cellulose Material

A. G. Zakharov, O. V. Pelipets, M. I. Voronova, A. N. Prusov, and G. V. Girichev

1216

Kinetics and Mechanism of the Dissolution of Gold in Thiosemicarbazide Solutions

L. F. Kozin and B. I. Danil' tsev

1220

The Adiabatic Compressibility and Structural Parameters of Hydration of Strong Electrolytes

V. N. Afanas'ev, A. A. Zaitsev, E. Yu. Tyunina, and A. N. Ustinov

1230

Electrical Conductivity of Aqueous Solutions of Polyethylene Glycol <i>V. Yu. Zitserman, K. S. Stoilkovich, A. M. Berezhkovskii, and S. M. Bezrukov</i>	1236
Model Calculations of the Limiting Equivalent Conductivity of Polyatomic Anions in Various Solvents at 298.15 K <i>E. M. Kuznetsova</i>	1244
Excess Molar Volumes and Viscosities of Binary Mixtures of Epichlorohydrine and Alcohols <i>U. S. Vural</i>	1250

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Calculations of the Probabilities of Radiationless Interisomeric Transitions in Complex Molecules <i>V. I. Baranov and L. A. Gribov</i>	1256
Estimation of van der Waals Interactions between Solute and Solvent Molecules from IR Spectra <i>B. N. Solomonov, M. A. Varfolomeev, A. E. Klimovitskii, and V. B. Novikov</i>	1265
The Conformation of N,N-Dimethylcarbamoyl Chloride according to the Electron Diffraction, Quantum Chemistry, and Vibrational Spectroscopy Data <i>L. S. Khaikin, O. E. Grikina, A. Kovacs, and L. V. Vilkov</i>	1269
About Certain Relations between the Total Energies of Molecular Systems <i>I. V. Stankevich and R. Seto</i>	1275

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Modification of the Composition and Adsorption Properties of a Montmorillonite Surface Layer by Acidic Activation <i>A. V. Bondarenko, Yu. Ya. Filonenko, L. I. Bel'chinskaya, M. L. Gubkina, and N. S. Polyakov</i>	1280
Sorption of Nitrogen and Argon on Fibrous and Composite Materials at Pressures of up to 50 MPa and Temperatures of 347, 373, and 393 K <i>An. A. Pribylov, Al. A. Pribylov, and M. M. Kardash</i>	1285
Universal Equations of Adsorption Isotherms on Microporous Adsorbents <i>A. M. Tolmachev and M. I. Godovikova</i>	1291
Calculation of the Similarity Factors and Adsorption Energies for Gases and Vapors on Zeolite NaX <i>V. P. Kolganov, N. A. Potolokov, V. A. Fedorov, and A. M. Tolmachev</i>	1295

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Influence of Various Factors on the Acid–Ethanol Synergism in the Desorption of Anthocyanins from Sulfocationites <i>A. V. Baerle, V. L. Gutanu, A. V. Makar', and I. G. Roshka</i>	1300
Separation of Electrolytes by Sorption on Crosslinked Poly(Vinyl Alcohol) <i>A. N. Gruzdeva, V. I. Gorshkov, A. N. Gagarin, and N. B. Ferapontov</i>	1305

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Dielectric Losses in the Mesomorphic Phase of an <i>n</i> -Alkyloxybenzylidene- <i>p</i> - <i>n</i> -Butylaniline Solution in a Rotating Magnetic Field <i>A. S. Lagunov, M. M. Anisimov, and A. I. Gribkov</i>	1308
---	------

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Mechanochemical Synthesis of Europium β -Diketonate Hydrates <i>I. V. Kalinovskaya, V. E. Karasev, and A. V. Romanchenko</i>	1313
---	------

SHORT COMMUNICATIONS

Dielectric Permittivity of 4-Alkyloxy-4'-Formylazobenzenes <i>V. V. Aleksandriiskii, S. A. Kuvshinova, and V. A. Burmistrov</i>	1317
--	------

Interpretation of the Stokes Radii of Ions in Electrolyte Solutions <i>E. M. Kuznetsova</i>	1321
Heat Capacity of Solid Bismuth Selenide (Bi_2Se_3) <i>A. S. Pashinkin and A. S. Malkova</i>	1325
Entropy of Activation of Atom Excitation near the Liquid–Glass Transition <i>B. D. Sanditov, Yu. V. Agrafonov, and D. S. Sanditov</i>	1328
Two-Temperature Concentration of Electrolyte Solutions on Ionites <i>V. A. Ivanov, O. T. Gavlina, V. I. Gorshkov, and A. A. Yaroslavtsev</i>	1330
Adsorption of Benzene and Toluene on Coronene Nanolayers <i>V. M. Matyk and V. K. Potapov</i>	1332
Adsorption Properties of the Components of the InSb–CdTe System <i>I. A. Kirovskaya and E. V. Mironova</i>	1335

METHODS AND TECHNIQUES OF PHYSICOCHEMICAL RESEARCH

Separation of Mercury Isotopes by the Photochemical Method <i>Yu. V. Vyazovetskii</i>	1339
--	------

УДК 539.171

ОРИЕНТАЦИОННАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ В ХОЛЕСТЕРИЧЕСКОЙ ФАЗЕ НОВЫХ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ФЕНИЛБЕНЗОАТОВ

© 2005 г. И. И. Константинов

Российская академия наук,

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: konst@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 22.11.2004 г.

Синтезированы три новых оптически активных фенилбензоата и методом дифференциальной сканирующей калориметрии и оптической микроскопии изучено их фазовое поведение. Установлено, что эти соединения образуют две и более кристаллических модификаций, а также хиральную нематическую и смектическую фазы; обе фазы монотропны относительно стабильной кристаллической формы. Рефрактометрическим методом измерены температурные зависимости коэффициентов преломления в изотропно-жидкой и хиральной нематической фазе. Полученные результаты использованы для расчета анизотропии относительной поляризуемости молекул и степени ориентационной упорядоченности в мезофазе.

Оптически активные жидкокристаллические (ЖК) соединения представляют интерес как добавки для индуцирования надмолекулярной спиральной структуры при введении в обычную нематическую фазу и для индуцирования в наклонных смектических фазах геликоидальной структуры и спонтанной поляризации. Наличие ненасыщенной двойной связи в таких соединениях делает их перспективными компонентами для ЖК-композиций при изготовлении анизотропных гелей с уникальными электрическими и оптическими свойствами [1]. Подходящими объектами в этом отношении являются 4,4'-дизамещенные фенилбензоаты – широко распространенный класс мезогенных соединений. Они характеризуются высокой химической стабильностью, довольно широким температурным интервалом мезофазы и сравнительно низкой температурой изотропизации.

Основной интерес, проявляемый к двойному лучепреломлению Δn оптически одноосных анизотропных сред, прежде всего нематических жидких кристаллов, объясняется тем фактом, что величина Δn является однозначной функцией такого важного физико-химического параметра как межмолекулярный ориентационный порядок [2]. Холестерическая (хиральная нематическая) фаза также относится к оптически одноосным средам, но в отличие от обычной нематики, характеризуется отрицательной оптической анизотропией, так как главная оптическая ось этой фазы совпадает с осью надмолекулярной спиральной структуры и перпендикулярна длинной оси молекул.

Наличие спиральной структуры в холестерической фазе как следствие хиральности (зеркальной асимметрии) составляющих ее молекул усложняет

определение параметра порядка большинством методов, которые с успехом используются для обычных нематиков. Рефрактометрия оказалась простым и точным методом определения параметра порядка в таких системах. Измерение индексов рефракции показало практически одинаковые результаты как для оптически активной, так и для рацемической формы ряда нематиков [3]. Из этого был сделан вывод, что локальный ориентационный порядок в хиральной нематической фазе идентичен ориентационному порядку в обычной нематической фазе при одинаковом химическом строении молекул. Иными словами показано, что природа и механизм ориентационной упорядоченности в нематической и холестерической фазах одинаковы.

Данная работа посвящена исследованию фазового поведения и температурной зависимости параметра порядка в хиральной нематической фазе трех новых фенилбензоатов, изображенных на рис. 1, методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и оптической микроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение I было получено в две стадии. На первой стадии этерификацией гидрохинона 4-гексилоксибензойной кислотой в среде толуола в присутствии каталитических количеств серной и борной кислот [4] при непрерывном удалении воды из зоны реакции в виде азеотропа получали 4-гидроксифенил-4'-гексилоксибензоат. Его взаимодействие с (R)-5-бром-4-метилпентановой кислотой [5] в растворе метилхлорида в присутст-

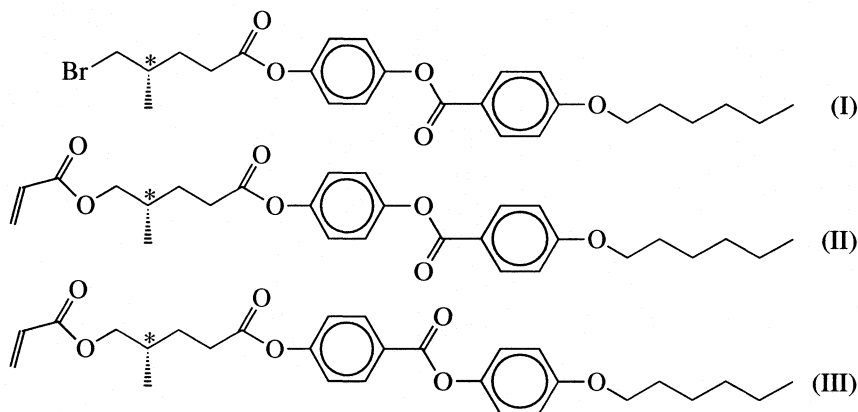


Рис. 1. Структура фенолбензоатов.

вии каталитической системы N,N' -дициклогексилкарбодиимид – 4-диметиламинопиридин [6, 7] при комнатной температуре приводит к образованию соединения I с выходом, близким к количественному. Реакция соединения I с акрилатом лития в растворе гексаметилфосфорамида [8] при комнатной температуре приводит к практически количественному выходу акрилата II. Последние два метода этерификации обеспечивают мягкие условия протекания реакции без заметной изомеризации (R) \rightarrow (S) в конечных продуктах. В той же последовательности стадий был синтезирован акрилат III, только в качестве исходных реагентов на первой стадии были использованы 4-гидроксibenзойная кислота и 4-гексилосифенол [9].

Продукты тщательно очищали хроматографически на силикагеле и перекристаллизовывали из этанола. Их химическое строение подтверждали методом ИК-спектроскопии, а чистоту проверяли методом тонкослойной хроматографии. Калориметрические исследования проводили на термосистеме “Mettler TA 4000” при скорости нагревания и охлаждения 5 К/мин. Текстуальные исследования выполняли с использованием поляризационного микроскопа “ПОЛАМ Л 213”, снабженного нагревательной системой “Mettler FP 900/82”.

Показатели преломления в изотропно-жидкой фазе (n_{is}), обыкновенного ($n_{c,o}$) и необыкновенного ($n_{c,e}$) луча в хиральной нематической фазе (N^*) измеряли на рефрактометре Аббе ИРФ-22 на длине волны 589 нм с точностью ± 0.0002 . Измерения проводили в интервале 18–60°C в режиме ступенчатого охлаждения. Для повышения контрастности граничной линии измерение показателей преломления в N^* -фазе проводили с использованием поляроида на объективе рефрактометра.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены ДСК-кривые соединений записанных со скоростью нагревания и охлаждения 5 К/мин. Нагревание исходных образцов (кривая I) сопровождается появлением на термограмме одного интенсивного эндотермического пика, связанного с переходом кристалл (C) – изотропно-жидкая фаза (I). На кривых ДСК соединений I и II эндотермическому пику C–I-перехода предшествует слабый эндопик, обусловленный модификационной перестройкой в пределах кристаллической фазы.

При охлаждении изотропной фазы на термограммах всех образцов регистрируются три экзотермических пика, соответствующие возникновению последовательно двух мезофаз и кристаллизации. Высокотемпературный экзоэффект обусловлен переходом изотропный расплав (I) – хиральная нематическая фаза (N^*), причем формирование этой фазы акрилатом III значительно ингибируется по сравнению с остальными соединениями. При этом переходе в поле поляризационного микроскопа возникает планарная текстура с селективным отражением света в голубой части спектра. Дальнейшее охлаждение образцов сопровождается смещением длины волны максимума селективного отражения до красной области видимого спектра. Следующий экзотермический пик низкой интенсивности связан с формированием неупорядоченной смектической фазы SmX .

Было найдено, что соединения I и III проявляют тенденцию к кристаллизации из N^* -фазы при непродолжительном термостатировании при комнатной температуре, тогда как хиральная мезофаза акрилата II при этих условиях сохраняется в течение длительного периода времени. Кристаллизация образцов регистрируется в виде экзоэффекта при –6.9, –9.2 и –18.1°C для I, II и III соответственно. Неблагоприятная кинетика кристаллизации подтверждается сравнительно низкой энтальпией

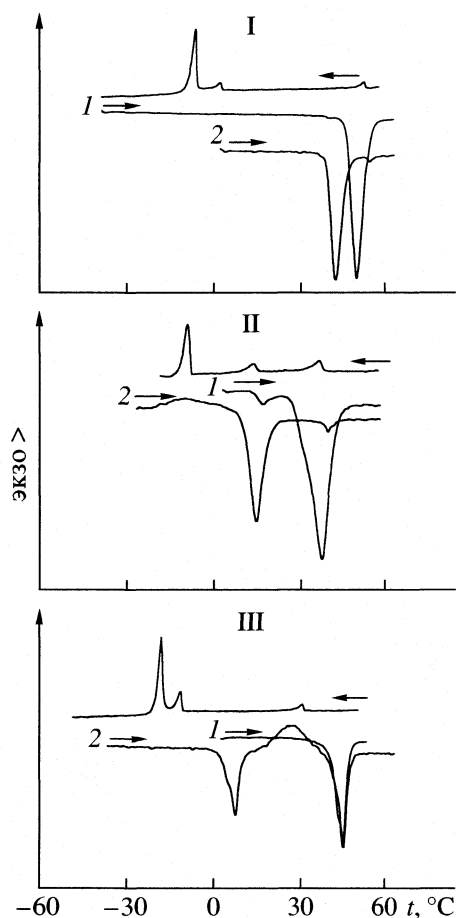


Рис. 2. Термограммы фенолбензоатов: I–III.

этого процесса по сравнению с энтальпией плавления.

Обнаружено существенное отличие в термическом поведении образцов при нагревании их сразу после кристаллизации (рис. 2, кривая 2). Соединения I и II плавятся в N^* -фазу, причем эндотипу $C-N^*$ -перехода в акрилате II предшествует широкий экзо-эффект рекристаллизации. Акрилат III плавится непосредственно в изотропную фазу, демонстрируя на термограмме множественность пиков между 7.5 и 45°C и интенсивный широкий экзо-пик рекристаллизации. Однако после сравнительно короткого пребывания закристаллизованных образцов при комнатной температуре они переходят в исходную кристаллическую форму, показывая термическое поведение первого цикла нагревания.

Таким образом, все соединения образуют две и более кристаллические модификации, а также хиральную нематическую и неупорядоченную смектическую фазы. Обе мезофазы монотропны, по крайней мере, по отношению к стабильной кристаллической модификации. Схема фазовых

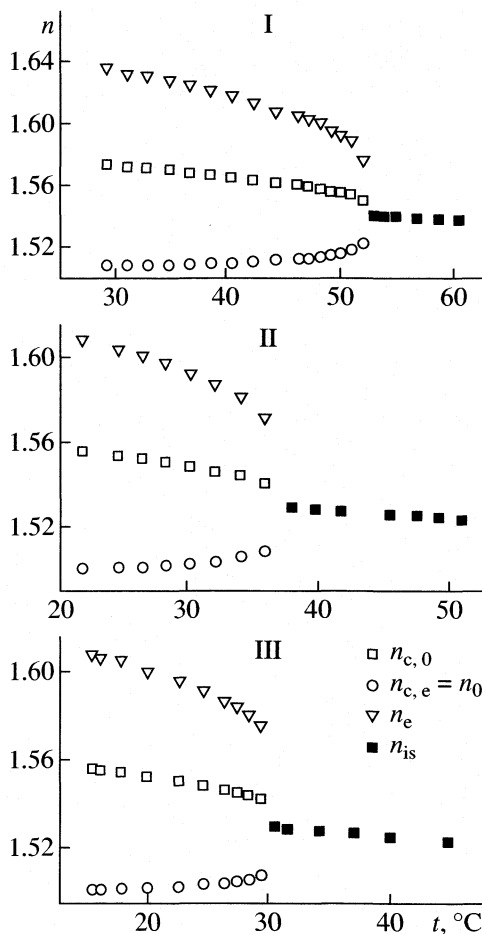
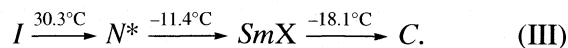
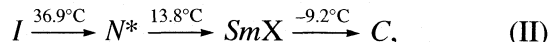
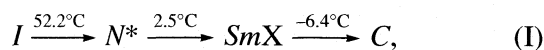


Рис. 3. Температурные зависимости индексов преломления фракции фенолбензоатов I–III.

переходов при охлаждении образцов выглядит следующим образом:



Температуры фазовых переходов определены методом ДСК за исключением температуры изотропизации T_{NI} , приведенной по данным текстурного исследования при скорости нагревания и охлаждения 0.1 К/мин в окрестности перехода.

Монотропный характер мезофаз, по-видимому, в большей степени обусловлен особенностями упаковки молекул в кристаллической решетке [10], а не разветвлением (хиральным центром) на алифатическом заместителе. Это подтверждается тем, что известные акрилаты аналогичного строения, но с линейным алифатическим заместителем, также склонны к формированию мезофазы только из изотропного расплава [11, 12].

На рис. 3 представлены температурные зависимости показателей преломления исследуемых

Физико-химические параметры фенолбензоатов I, II и III

Фенил-бензоат	t_{NI} , °C	$T^* - T_{NI}$	$\Delta\alpha/\bar{\alpha}$	A	S_{NI}
I	52.3	0.3	0.500	0.217	0.220
II	36.9	0.6	0.484	0.227	0.242
III	30.3	1.0	0.440	0.203	0.313

соединений. Показатели преломления хиральной нематической фазы для необыкновенного ($n_{c,e}$) и обыкновенного луча ($n_{c,o}$) преобразованы в соответствующие показатели нормальной нематической структуры (n_e, n_o) согласно следующим уравнениям: $n_o = n_{c,e}$; $n_e = [2n_{c,o}^2 - n_{c,e}^2]^{0.5}$ [13] и также показаны на рис. 3.

Значения параметра порядка S были рассчитаны по методу [14] из температурной зависимости индексов рефракции

$$\lg[(n_e^2 - n_o^2)/(\bar{n}^2 - 1)] = \lg(\Delta\alpha/\bar{\alpha}) + A \lg(1 - T/T^*), \quad (1)$$

где $\Delta\alpha = (\alpha_{||} - \alpha_{\perp})$, $\bar{\alpha} = (\alpha_{||} + 2\alpha_{\perp})/3$, $\alpha_{||}$ – молекулярная поляризуемость, вдоль длинной оси, α_{\perp} – средняя поляризуемость, перпендикулярная длинной оси молекулы, \bar{n} – среднее значение показателя преломления в N^* -фазе, полученного из уравнения $\bar{n}^2 = (n_e^2 + 2n_o^2)/3$ [15]; T^* – гипотетическая температура фазового перехода второго рода ($T^* > T_{NI}$), при которой параметр порядка достиг бы нуля при его непрерывном снижении на зависимости $S = (1 - T/T^*)^A$.

Зависимость, описываемая уравнением (1), становится линейной при правильно подобранном значении T^* . Его находят подгонкой в интервале от T_{NI} до $T_{NI} + 2$ К при шаге 0.1 К, пока полученная прямая не будет соответствовать наибольшему

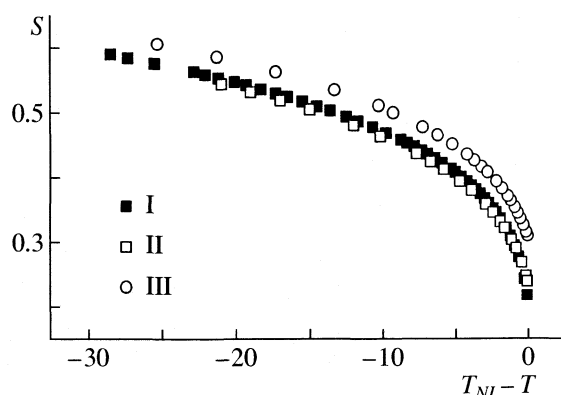


Рис. 4. Зависимости параметра порядка от приведенной температуры для фенолбензоатов.

коэффициенту корреляции. Этот метод избавляет от необходимости учитывать внутреннее локальное поле световой волны в анизотропной среде [16] и поэтому часто использовался многими авторами для оценки параметра порядка [17–20]. Показано, что абсолютные значения параметра порядка, полученные этим методом, практически совпадают с определенными из результатов измерения диамагнитной анизотропии [14, 20].

Коэффициент A получают из наклона прямой (1), а ее пересечение с осью ординат при $T = 0$ К, где $S = 1$, дает $\lg(\Delta\alpha/\bar{\alpha})$. Результаты расчетов приведены в таблице. Коэффициенты A находятся в интервале 0.17–0.23 [14], полученном для большого числа нематиков различного химического строения. Значения анизотропии относительной поляризуемости $\Delta\alpha/\bar{\alpha}$ соответствуют “гибкому” ароматическому скелету, каким является фенилбензоат [21]. Для сравнения аналогичный анализ нематиков с жестким ароматическим скелетом, как например стильбены и азометины, приводит к величинам $\Delta\alpha/\bar{\alpha} = 0.65$ и 0.79 соответственно [14].

Температурные зависимости ориентационного параметра порядка показаны на рис. 4. Как видно, акрилат III имеет более высокое значение S , особенно вблизи T_{NI} . Это, вероятно, связано с синдиотактическим упорядочением в хиральной нематической фазе акрилата III. Изменение величины S с температурой (рис. 4) находится в тех же пределах, что и для большинства обычных нематиков, в том числе и из класса фенолбензоатов с линейными алифатическими заместителями [19–22]. Иными словами, наличие разветвления на алифатическом заместителе не приводит к существенным нарушениям молекулярной упорядоченности в хиральной нематической фазе исследованных соединений.

Автор выражает благодарность С.А. Купцову за проведение калориметрических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hikmet R.A.M. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. P. 4406.
2. Zvetkoff V.N. // Acta Physicochim. URSS. 1942. B. 16. № 3–4. S. 132.
3. Chilaya G.S., Lisetsky L.N. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. V. 140. P. 243.
4. Lowrance W.W. (Jr.) // Tetrahedron Lett. 1971. № 37. P. 3453.
5. Konstantinov I.I., Andruzzi F., Paci M., Magagnini P.L. // Liq. Cryst. 1991. V. 2. P. 207.
6. Hassner A., Alexanian V. // Tetrahedron Lett. 1978. P. 4475.
7. Neises B., Steiglich W. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1978. B. 17. S. 522.
8. Shaw J.E., Dennis C., Kunerth D.F., Sherry J.J. // Tetrahedron Lett. 1973. № 9. P. 698.

9. *Van Meter J.P., Klandermann B.H.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1973. V. 22. P. 285.
10. *Брайян Р.Ф.* // *Журн. структур. химии.* 1982. Т. 23. № 1. С. 154.
11. *Krishnamurthy S., Chen S.H.* // *Macromolecules.* 1991. V. 24. № 15. P. 4472.
12. *Krishnamurthy S., Chen S.H., Blanton T.N.* // *Ibid.* 1992. V. 25. № 20. P. 5119.
13. *Müller W.V., Stegemeyer I.-I.* // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1973. B. 77. S. 20.
14. *Haller I.* // *Progress in Solid State Chemistry.* 1975. V. 10. P. 103.
15. *Vuks M.F.* // *Optics and Spectroscopy.* 1966. V. 20. P. 361.
16. *Аверьянов Е.М.* *Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов.* Новосибирск: Наука, 1999.
17. *Coles H.J., Bancroft M.S.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1993. V. 237. P. 97.
18. *Allinson H., Gleeson H.F.* // *Liq. Cryst.* 1993. V. 14. P. 1469.
19. *Norbert W.D.J.A., Goodby J.W., Hird M. et al.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1995. V. 260. P. 339.
20. *Cui M., Kelly J.R.* // *Ibid.* 1999. V. 331. P. 49.
21. *Palffy-Muhoray P., Balzarini D., Dunmur D.* // *Ibid.* 1984. V. 110. P. 315.
22. *Ibrahim I.H., Haase W.* // *J. de Phys.* 1979. V. 40. P. 191.

УДК 536.717

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОГЕКСАНА И ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ОТ $C_{12}H_{26}$ ДО $C_{22}H_{46}$

© 2005 г. А. Ю. Копнина, И. П. Калинина, И. К. Гаркушин

Самарский государственный технический университет

E-mail: kalinina_i@rambler.ru

Поступила в редакцию 24.03.2004 г.

Методом низкотемпературного дифференциального термического анализа исследованы системы циклогексан–*n*-алкан C_nH_{2n+2} ($n = 11–22$). Для данных двухкомпонентных систем получены диаграммы фазового равновесия с эвтектикой. Определены характеристики эвтектик и их теплодинамические свойства.

В настоящее время дефицит топливно-энергетических систем приводит к проблеме создания новых технологий, направленных на получение энергии дешевыми и малоресурсными методами. Кроме того, возникает необходимость учета экологической составляющей при получении энергии этими методами. Одной из таких технологий является тепловое аккумулирование [1].

Тепловые аккумуляторы, использующие теплоту фазового перехода вещества, являются наиболее емкими. Во многих отраслях промышленности и быту требуются низкотемпературные тепловые аккумуляторы, работающие на веществах с фазовым переходом в области низких температур [2]. В связи с этим возникает проблема поиска веществ, которые могут служить рабочими телами тепловых аккумуляторов. В качестве рабочих тел предлагается использование систем на основе циклических углеводородов и *n*-алканов [3–7]. Исследование таких систем позволяет находить составы со свойствами, которыми не обладают индивидуальные вещества, что расширяет область их применения.

Кроме того, фазовые превращения систем природных углеводородов в значительной степени определяют физические явления, присущие процессам разработки и эксплуатации месторождений нефти и газа. В состав природных углеводородов входят вещества самого разнообразного строения, а именно, алканы, циклоалканы, ароматические соединения и другие. Знание закономерностей фазовых превращений и умение их прогнозировать позволяют развивать методы повышения нефте- и конденсатоотдачи пластов, проектировать эффективные технологические схемы промысловой обработки, заводской переработки и транспортировки добываемого сырья [3]. Поэтому проблема изучения фазовых диаграмм на основе систем на основе *n*-алканов, циклических и ароматических углеводородов в на-

стоящее время является интересной и актуальной для исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основным методом исследования систем на основе циклических и ароматических углеводородов и *n*-алканов является низкотемпературный дифференциальный термический анализ (НДТА) [4, 5].

Кривые нагревания и охлаждения составов изученных систем снимали на установке НДТА, выполненной по известной схеме. Источником термо-ЭДС служила хромель-копелевая термопара. В качестве усилителя термо-ЭДС дифференциальной термопары применен фотоусилитель Ф-116/1. Чувствительность дифференциальной записи варьировалась магазином сопротивлений МСР-33. Смещение нулевой линии дифференциальной кривой осуществлялось источником регулируемой напряженности ИРН-64. Температура определялась с точностью до ± 0.2 К. Исследуемые составы охлаждались в термокамере ТК-1. Исследования проводились в диапазоне температур от $+60$ до -40°C . Скорость охлаждения составов была равна $1–2$ К/мин. В процессе работы блок установки, включающий в себя магазин сопротивлений, ИРН-64 и потенциометр КСП-4, был заменен на двухлинейный плоский самописец TZ-4620 чешского производства. Данный прибор обеспечивает длительные записи двух исследуемых величин одновременно без специального обслуживания и работает в качестве сервомеханического компенсатора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

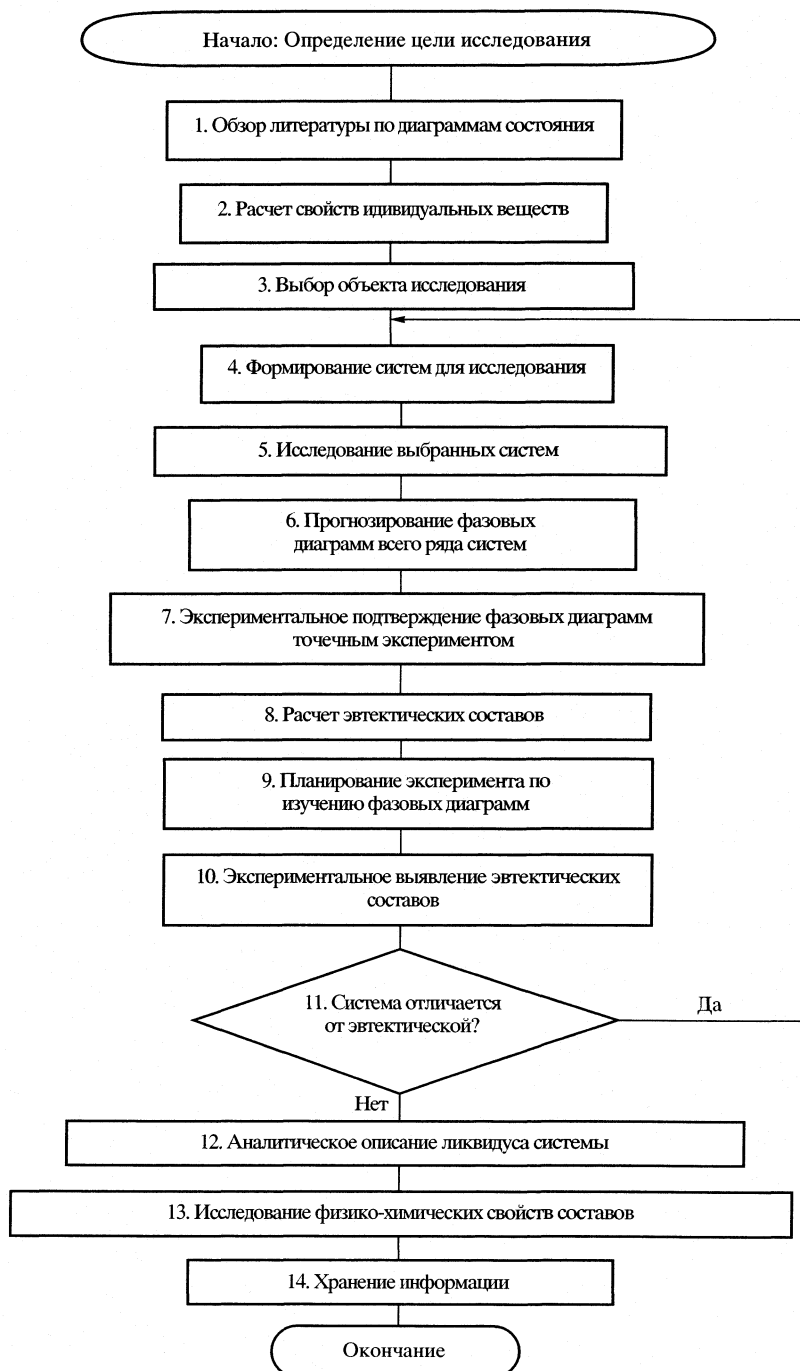
Авторами проводилось исследование систем с целью прогнозирования и изучения фазовых диаграмм в рядах двухкомпонентных систем, образо-

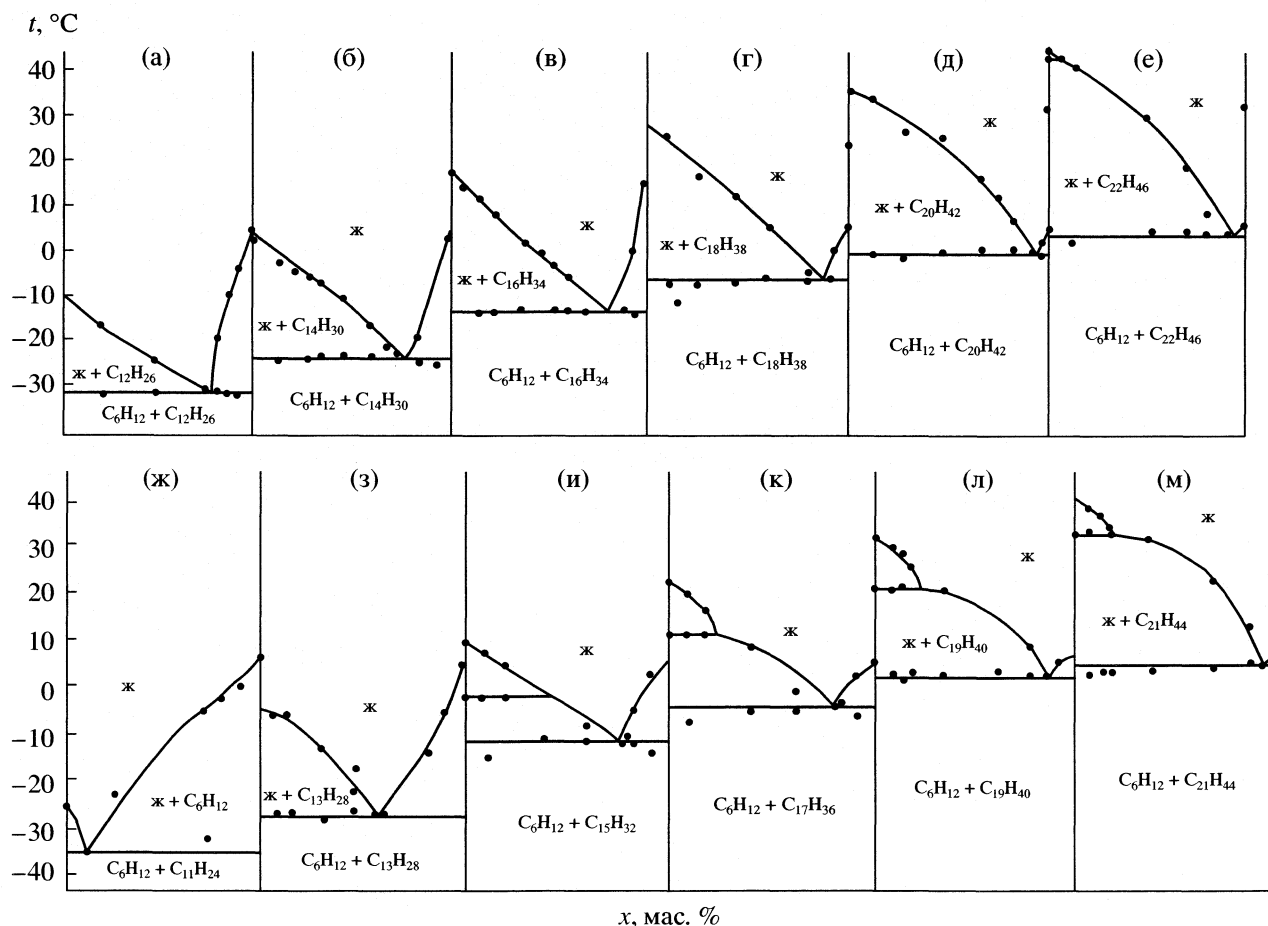
ванных циклогексаном и парафинами; выявление закономерностей изменения вида диаграмм и определение некоторых физико-химических свойств систем [6–12]. Проведено также *прогнозирование свойств невариантных составов в рядах изучаемых систем*. Прогнозирование свойств систем на основе циклогексана и *n*-алканов затруднено тем, что в литературе практически отсутствуют данные по видам их фазовых диаграмм. Поэтому была предложена методика описания фазовых

равновесий систем с использованием ограниченных экспериментальных данных.

Рассматриваемые компоненты образуют два ряда систем: циклогексан C_6H_{12} + *n*-алкан C_nH_{2n+2} , при $n = 12, 14, \dots, 24$ – ряд 1 и при $n = 11, 13, \dots, 23$ – ряд 2.

Предложен алгоритм изучения рядов систем с участием предельных углеводородов и постоянных компонентов. Блок-схема алгоритма приведена ниже:





Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем на основе циклогексана и *n*-алканов $C_6H_{12} + C_nH_{2n+2}$; $n = 12$ (а), 14 (б), 16 (в), 18 (г), 20 (д), 22 (е), 11 (ж), 13 (з), 15 (и), 17 (к), 19 (л), 21 (м).

Описание алгоритма

Этап 1. Обзор литературы по диаграммам состояния предлагаемых к исследованию систем.

Этап 2. Расчет свойств индивидуальных веществ: предложены формулы для расчета температур кипения и плавления в зависимости от роста основной и боковой цепи циклоалканов, стандартных энтальпий образования, энтропии и относительных плотностей – от роста основной цепи циклоалкана.

Этап 3. Выбор объекта исследования: осуществляется исходя из актуальности и необходимости получения информации по тем или иным рядам систем. На основе проведенного обзора литературы перспективно изучение систем с участием циклических углеводородов и *n*-алканов.

Этап 4. Формирование систем для исследования. Принцип формирования систем заключается в следующем.

1) Проводится изучение ряда систем с целью определения количества систем, выбранных для экспериментального изучения.

2) Для систем, образованных органическими веществами и предельными углеводородами, наиболее целесообразно проводить исследования с учетом роста основной цепи *n*-алкана, так как второй компонент остается неизменным. Поэтому были предложены два ряда для изучения фазовых диаграмм: циклогексан C_6H_{12} + *n*-алкан C_nH_{2n+2} , при $n = 12, 14, \dots, 22$ – ряд 1, при $n = 11, 13, \dots, 21$ – ряд 2.

3) Для исследования необходимо выбрать минимальное количество систем из образованного ряда, с учетом того, что первый и последний член ряда включаются в исследование обязательно. Было предложено изучение трех членов каждого ряда.

Этап 5. Экспериментальное исследование выбранных систем [6–12].

Этап 6. Прогнозирование фазовых диаграмм всего ряда систем. На основе полученных экспериментальных данных, подтверждающих эвтектический тип диаграммы фазового равновесия для выбранных систем, делается вывод о том, что

Таблица 1. Состав и температура плавления точек невариантных равновесий $C_6H_{12} + C_nH_{2n+2}$

n	$t_{пл}, ^\circ C$				$x_{C_nH_{2n+2}}, \text{мас. \%}$			
	Расчет	Эксперимент	$\delta, \%$	Δ	Расчет	Эксперимент	$\delta, \%$	Δ
12	-36.8	-31.5	16.8	5.3	35.96	23.44	-53.4	12.52
14	-22.5	-22.5	0.0	0.0	22.52	24.97	9.8	2.45
16	-12.5	-12.7	-1.6	0.2	17.52	19.23	8.9	1.71
18	-5.2	-5.2	0.0	0.0	12.64	12.3	-2.8	0.34
20	0.3	-1.3	123.1	1.0	7.08	8.9	20.4	1.82
22	4.6	4.6	0.0	0.0	20.80	5.7	-264.9	15.1
11	-49.4	-35.0	-41.1	14.4	91.20	88.0	-3.6	3.2
13	-27.9	-28.3	1.4	0.4	48.75	45.5	-7.1	3.25
15	-14.4	-11.0	-30.9	3.4	52.83	23.0	-129.7	29.83
17	-5.4	-4.2	-28.57	1.2	41.64	23.5	-77.2	18.14
19	0.9	2.8	67.9	1.9	50.76	17.5	-190.1	33.26
21	5.5	4.7	-17.0	0.8	26.86	8.5	-216.0	18.36

Обозначения: $t_{пл}$ – температура плавления, δ – относительная ошибка, Δ – абсолютная ошибка.

все системы ряда будут эвтектическими, за исключением известных точек фазового перехода индивидуальных компонентов.

Эман 7. Экспериментальное подтверждение типа фазовых диаграмм проводится с помощью точечного эксперимента в выбранной области диаграммы, которая ограничивается предположительной температурой и составом переходной точки. По кривым охлаждения (нагрева) определяется подтверждение типа диаграммы. Если вторичный эффект повторяется для выбранных составов, то тип фазовой диаграммы рассматриваемой системы – эвтектический, и температура, соответствующая вторичному эффекту, принимается за найденную температуру эвтектики.

Эман 8. Расчет эвтектических составов проводится по уравнению Шредера по найденным значениям температур плавления эвтектических составов (см. далее).

Эман 9. Планирование эксперимента по изучению фазовых диаграмм включает в себя определения основных областей изучения на фазовой диаграмме: в первую очередь – эвтектическая область, далее для систем, имеющих переходные точки – ограничивается область полиморфизма; и для подтверждения теоретически полученных данных прописываются несколько точек вне указанных областей фазовых диаграмм.

Эман 10. Экспериментальное выявление эвтектических составов. В ходе эксперимента было исследовано 12 систем на основе циклогексана и *n*-алканов. Рассмотрены два ряда систем. По данным эксперимента построены фазовые диаграммы

(на рисунке). Данные по точкам невариантных равновесий приведены в табл. 1.

Эман 11. Основное решение алгоритма. Если полученная система не является эвтектикой, т.е. прогноз фазовой диаграммы не совпал с экспериментом, следует возвращение к этапу 4 на стадию формирования систем для исследования с целью сокращения интервала между исследуемыми системами. Если же эксперимент подтвердил данные прогноза, проводится аналитическое описание системы.

В работе все системы образованных рядов относятся к эвтектическому типу, что не требует возвращения к этапу 4.

Эман 12. Аналитическое описание системы заключается в определении с помощью пакета программ функциональной зависимости, описывающей линии ликвидуса системы.

Для систематизации экспериментальных данных по системам, состоящим из *n*-алканов и циклических (ароматических) углеводородов, получены результаты математического описания кривых ликвидусов фазовых диаграмм с помощью пакетов программ “Table Curve 2D” и “Microsoft Excel”. В результате обработки кривых ликвидуса систем получили ряд математических уравнений для каждой ветви ликвидуса (мас. %): от начальной точки (*n*-алкан – 100%) до эвтектики – левая ветвь ликвидуса и от эвтектики до точки с содержанием циклогексана – 100% – правая ветвь ликвидуса. Для систем с участием $C_{15}H_{32}$, $C_{17}H_{36}$, $C_{19}H_{40}$, $C_{20}H_{42}$, $C_{21}H_{44}$, $C_{22}H_{46}$ полиморфизм не учитывался. Выбор наиболее точного математического уравнения из нескольких зависимостей

Таблица 2. Уравнения кривых ликвидуса в двухкомпонентных системах $C_6H_{12} + C_nH_{2n+2}$

<i>n</i>	Левая ветвь ликвидуса			Правая ветвь ликвидуса		
	Вид уравнения	$\delta_{\text{ср.кв}}$	r^2	Вид уравнения	$\delta_{\text{ср.кв}}$	r^2
12	$t = -39.69 + 30.04x^{0.64}$	0.0320	0.9999	$t = 7.14 + 375.04x^2 \ln x$	0.1790	0.9904
14	$t = -38.56 + 2.04x/\ln x$	0.4167	0.9948	$t = -40.996x + 0.98 \exp(x/25.6)$	0.9907	0.9923
16	$t = -410.81 + 90.64 \ln x$	0.0669	0.9986	$t = -153.96 + 134.5 \exp(x/400.5)$	0.2963	0.9971
18	$t = 28.52 - 0.04x$	3.2047	0.9789	$t = 43.66 - 374899.04/x^2$	0.2739	0.9868
20	$t = 35.37 - 0.00097x^2 \ln x$	3.0455	0.9858	$t = 40.19 - 341500.65/x^2$	0.0751	0.9911
22	$t = 43.23 - 0.005x^2$	2.7953	0.9895	$t^{-1} = 0.85 - 0.0007x^{1.5}$	0.1159	0.7592
11	$t = -26 - 0.3x \ln x$	0.0500	0.9999	$t = -46.1 + 2.16x^{0.68}$	5.5767	0.9937
13	$t = -6.38 - 0.00099x^{2.5}$	0.3029	0.9959	$t = -33.49 + 0.39 \exp(x/21.73)$	2.3580	0.9991
15	$t = 7.005 - 0.03x^{1.5}$	1.6000	0.8813	$t = 32.75 - 265361.31/x^2$	0.8055	0.9833
17	$t = 22.94 - 0.36x$	1.5338	0.9844	$t = 20.86 - 147899.73/x^2$	0.4978	0.9947
19	$t = 31.52 - 0.04x^{1.5}$	0.8486	0.9912	$t = 102.7 + 642070.54/x^2$	0.1194	0.9400
21	$t = 37.02 - 0.0004x^{2.5}$	6.0892	0.9658	$t = -21.72 + 2.76x^{0.5}$	8.0×10^{-8}	0.9999

проводили по минимальному среднеквадратичному отклонению ($\delta_{\text{ср.кв}}$) температуры и максимальному коэффициенту корреляции (r^2). Уравнения кривых ликвидуса представлены в табл. 2.

С помощью найденных зависимостей между температурой эвтектики (t_e) и числом атомов углерода в основной цепи *n*-алкана (*n*) по ограниченными экспериментальными данными проводилось определение температуры плавления эвтектических составов для систем с участием *n*-алканов от C_6H_{14} до $C_{50}H_{104}$: циклогексан $C_6H_{12} + n$ -алкан C_nH_{2n+2} , при $n = 6, 8, \dots, 50$,

по уравнению: $t_e = 32.55 - 2883.498/n^{1.5}$ ($r^2 = 0.9999$) – ряд 1;

при $n = 7, 9, \dots, 49$,

по уравнению: $t_e = 26.28 - 9156.75/n^2$ ($r^2 = 0.9961$) – ряд 2.

При расчете температуры с использованием полных экспериментальных данных по изучаемым системам вид зависимости для исследуемых рядов (с участием *n*-алканов от C_6H_{14} до $C_{50}H_{104}$) не изменился, порядок коэффициентов остался тот же: ряд 1 – $t_e = 27.5 - 2519.1/n^{1.5}$ ($r^2 = 0.9895$),

ряд 2 – $t_e = 20.5 - 7162.1/n^2$ ($r^2 = 0.9559$).

При этом максимальное расхождение между величинами коэффициентов составляет 21.8%

Этап 13. Исследование физико-химических свойств систем. В ходе эксперимента были выявлены составы, плавящиеся при постоянной температуре (эвтектики). Основным физико-химическим свойством системы, которое определялось в

настоящей работе, является удельная энтальпия плавления эвтектических составов.

Для исследуемых систем определялись термодинамические свойства: энтальпии плавления ($\Delta_{\text{пл}}H_e$) и энтропии (S_e) эвтектических составов (табл. 3), используя следующие формулы:

по аддитивности –

$$\Delta H_{\text{пл}, e} = x_1 \Delta_{\text{пл}} H_1 + x_2 \Delta_{\text{пл}} H_2, \quad (1)$$

где x_1, x_2 – состав эвтектики, полученный расчетным путем, мас. доли первого и второго компонентов соответственно;

$$\Delta_{\text{пл}} H_e / T_e = x_1 \Delta_{\text{пл}} H_1 / T_{\text{пл}, 1} + (1 - x_1) \Delta_{\text{пл}} H_2 / T_{\text{пл}, 2}, \quad (2)$$

$$S_e = x_1 S_{\text{пл}, 1} + (1 - x_1) S_{\text{пл}, 2}.$$

Некоторые из эвтектических составов обладают высокой энтальпией плавления и могут быть рекомендованы для использования в качестве рабочих тел тепловых аккумуляторов и теплоносителей. Перечень таких составов приведен в табл. 4.

Полученный экспериментальный материал представляет собой упорядоченную информацию по фазовым диаграммам систем на основе циклогексана и *n*-алканов, бензола и *n*-алканов и позволяет с большой уверенностью делать вывод о возможных взаимодействиях в них.

В результате проведенного исследования фазовых диаграмм двухкомпонентных систем на основе циклогексана и *n*-алканов определили характеристики эвтектик и их термодинамические свойства, а также математически описали каж-

Таблица 3. Значения энтальпии ($\Delta_{пл}H_e$) и энтропии (S_e) плавления эвтектических составов $C_6H_{12} + C_nH_{2n+2}$, рассчитанные по правилу аддитивности

n	$\Delta_{пл}H_e$, Дж/г			S_e , Дж/(г К)
	Эксперимент	Расчет (1)	Расчет (2)	
12	52.6	32.9	28.9	0.1198
14	96.9	35.1	31.5	0.1257
16	79.2	35.9	33.1	0.1271
18	93.5	35.4	33.4	0.1248
20	101.3	34.4	32.9	0.1212
22	90.5	32.8	32.2	0.1160
11	73.5	23.3	22.0	0.0925
13	73.9	30.3	27.0	0.1105
15	68.3	32.5	30.3	0.1158
17	117.6	35.5	33.6	0.1249
19	150.8	34.2	33.1	0.1201
21	186.4	33.1	32.5	0.1169

Таблица 4. Характеристика перспективных фазовых смесей $C_6H_{12} + C_nH_{2n+2}$

n	$x_{C_nH_{2n+2}}$, мас. %	$t_{пл}$, °C	$\Delta_{пл}H^o$, Дж/г
19	17.5	2.8	150.7
20	8.9	-1.3	201.3
21	8.5	4.7	186.3

Обозначения: $\Delta_{пл}H^o$ – удельная энтальпия плавления.

дую ветвь ликвидуса полученных диаграмм. Эвтектические составы систем $C_6H_{12} + C_{19}H_{40}$, $C_6H_{12} + C_{20}H_{42}$ и $C_6H_{12} + C_{21}H_{44}$, ($\Delta_{пл}H_e > 145.0$ Дж/г) могут быть рекомендованы для использования в качестве теплоаккумулирующих материалов, а также в качестве теплоносителей систем теплоснабжения и терморегулирования [11, 12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов В.Б. Энергетика и природа. М.: Мысль, 1982. 92 с.
2. Гулиа Н.В. Накопители энергии. М.: Наука, 1980. 152 с.
3. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. М.: Недра, 1992. 272 с.
4. Аносов В.Я., Бурмистрова Н.П., Озерова М.И., Цуринов Г.Г. Практическое руководство по физико-химическому анализу. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1971. 176 с.
5. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Изд-во АН СССР, 1969. 395 с.
6. Копнина А.Ю., Агафонов И.А., Гаркушин И.К. // Тр. респ. научно-технической конф. мол. ученых "Химические науки. Химические технологии". Самара, 16–17 декабря 1999. С. 14.
7. Копнина А.Ю., Агафонов И.А., Назмутдинов А.Г., Гаркушин И.К. // Тез. докл. V Междунар. конгр. "Окружающая среда для нас и будущих поколений: экология, бизнес и экологическое образование". Самара, Астрахань, Самара, 8–15 сентября 2000. С. 23.
8. Копнина А.Ю., Агафонов И.А., Гаркушин И.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 5. С. 84.
9. Копнина А.Ю., Агафонов И.А., Гаркушин И.К., Назмутдинов А.Г. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. Вып. 11. С. 1921.
10. Копнина А.Ю., Агафонов И.А., Назмутдинов А.Г., Гаркушин И.К. // Тр. VI Междунар. конф. "Окружающая среда и для нас и будущих поколений". Самара. 10–17 сентября 2001. С. 152.
11. Копнина А.Ю., Агафонов И.А., Гаркушин И.К. // Тр. мол. исслед. техн. ун-та. Самара, 2001. С. 27.
12. Копнина А.Ю., Агафонов И.А., Гаркушин И.К., Ильина Е.К. // Тез. докл. III Всероссийской конф. мол. ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". Саратов, 2001. С. 34.

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ
ТИОМОЧЕВИНА–ХЛОРОФОРМ
И ТИОМОЧЕВИНА–ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД**

© 2005 г. Г. Н. Чехова, Ю. В. Шубин, Е. А. Месяц, Д. В. Пинаков, В. А. Логвиненко,
Ю. М. Зеленин

*Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева, Новосибирск
E-mail: val@che.nsk.su*

Поступила в редакцию 10.06.2004 г.

Методами физико-химического анализа в интервале температур 200–450 К изучены фазовые равновесия в бинарных системах с клатратообразованием тиомочевина–хлороформ и тиомочевина–четырёххлористый углерод. Определены области существования соединений включения $2.3(\text{NH}_2)_2\text{CS} \cdot \text{CHCl}_3$, $2.9(\text{NH}_2)_2\text{CS} \cdot \text{CCl}_4$ и $3.0(\text{NH}_2)_2\text{CS} \cdot \text{CCl}_4$, инконгруэнтно разлагающихся при 345.9 К, 399.2 и 411.4 на ромбическую тиомочевину и компонент-гость, а также параметры элементарной ячейки клатратных фаз (в гексагональной установке): $a = 15.84 \text{ \AA}$, $b = 12.65 \text{ \AA}$ (гость – CHCl_3), $a = 15.71 \text{ \AA}$, $b = 12.46 \text{ \AA}$ (гость – CCl_4). Количество клатратных фаз, их стехиометрия и относительная устойчивость обсуждены с точки зрения ориентации молекул-гостей в каналах ромбоэдрической тиомочевины. Установлено, что если для молекул хлороформа характерен однотипный способ укладки в каналах марицы, то в случае четырёххлористого углерода реализуются, по крайней мере, два доминирующих способа заполнения матричного пространства.

Изучение клатратообразования тиомочевины с гетероциклическими веществами [1–3] показало существенное влияние строения и собственной симметрии молекулы гостя на количество реализующихся фаз, области их устойчивости, стехиометрию, тип бинарных систем гость–хозяин. В данной работе в качестве компонентов-гостей выбраны хлороформ (самая маленькая молекула, стабилизирующая ромбоэдрический каркас тиомочевины [4]) и четырёххлористый углерод – вещества, достаточно близкие по химической природе и критическому размеру молекулы (6.44 и 6.88 Å [5]), что предполагает однотипный характер межмолекулярного взаимодействия гость–хозяин.

Предварительное изучение [6] некоторых свойств соединений включения (СВ) тиомочевины показало тенденцию к образованию, по крайней мере, двух клатратных форм в случае четырёххлористого углерода; для СВ с хлороформом различий в свойствах обнаружено не было. С целью получения надежных данных изучены в широком концентрационном и температурном интервале бинарные системы тиомочевина–хлороформ и тиомочевина–четырёххлористый углерод. Как известно [7], результаты, полученные без выделения фаз из равновесных условий, наиболее достоверны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали тиомочевину квалификации “ос.ч.”. Четырёххлористый углерод и хлороформ очищали по методике [8]. Синтез СВ проводили в рамках бинарной системы гость–хозяин (СВ-1) и с использованием растворов тиомочевины в растворителях разной природы (СВ-2). Бинарные и унарные системы изучали методом дифференциально-термического анализа (ДТА) [7]. Смеси заданного состава при этом запаивали в стеклянные ампулы с углублением в дне для термодпары и выдерживали во времени с целью установления равновесия. Образец занимал 25–30% объема ампулы. Для записи кривых нагревания выше комнатной температуры ампулы вскрывали, образец сообщался с атмосферой через капиллярное отверстие диаметром 0.2–0.3 мм и длиной 35–40 мм. В таких условиях проведения опыта выход пара затруднен, и его давление близко к атмосферному [9, 10]. Температуры кипения насыщенных растворов наряду с методом ДТА определяли традиционными методами физической химии [11].

Как показал эксперимент, и дисперсность образца, и варьирование величины навески в пределах 20–80 мг практически не влияли на значения регистрируемых температур превращений СВ, которые, однако, заметно зависели от скорости нагрева (табл. 1). Запись проводили при скорости

нагрева 2.9 К/мин; масса образцов была в пределах 30–35 мг и 600–800 мг (при изучении низкотемпературных полиморфных превращений); точность измерения температуры составляла ±0.4 К. Составы реализующихся фаз оценивали по методу Таммана [7] и уточняли методами изопиестирования [4], препаративным (с анализом на тиомочевину и по потере массы). При определении составов СВ-2 (выдержанных после отделения от маточника в потоке паров компонента-гостя) тиомочевину оттитровывали 0.03 н. раствором азотной кислоты с индикатором дифенилкарбазоном [12]; коэффициент вариации единичного определения 0.15 мас. %. Дифрактограммы снимали при комнатной температуре (дифрактометр ДРОН-3М, излучение $\text{CuK}\alpha$, графитовый монохроматор на отраженном пучке) в изолированной тефлоновой пленкой кювете при наличии маточника, равновесного относительно соответствующей формы СВ.

Таблица 1. Зависимость температуры разложения ($T_{\text{разл}}$, К) СВ тиомочевины с четыреххлористым углеродом от скорости нагрева (массы образцов 30 ± 1 мг)

v	n	СВ-1	СВ-2
7.0	6	405.2 (7)	417.8 (7)
2.9	18	399.2 (4)	411.8 (4)
1.8	6	398.4 (4)	410.6 (4)

Обозначения: v – скорость нагрева, К/мин; n – число измерений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные по изучению бинарных систем представлены на рис. 1, 2 и в табл. 2. Диаграммы перитектического типа с вырожденными эвтектиками. Тиомочевина претерпевает ряд полиморфных превращений, температуры которых отличаются от приведенных в работах [2, 3, 13] не более, чем на ±1.1 К. Плавление ромбической тиомочевины в изученных концентрационных областях происходит практически при одной и той же температу-

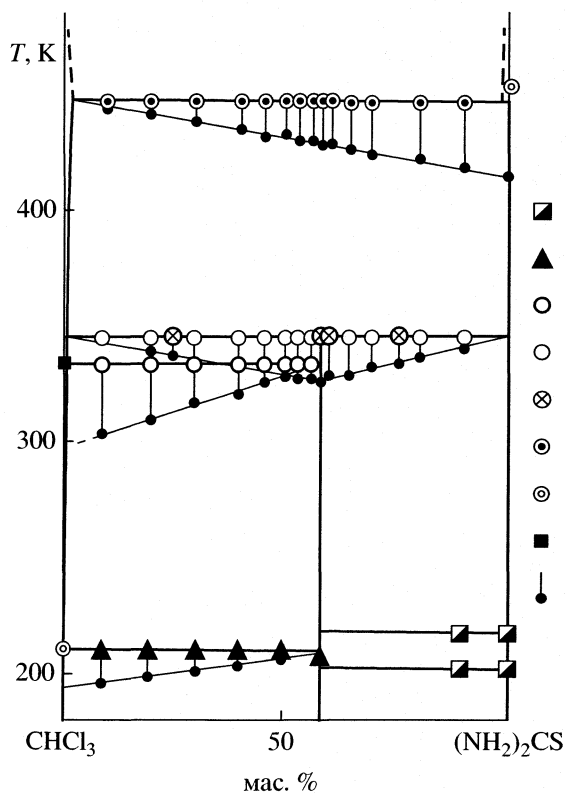


Рис. 1. Бинарная система тиомочевина–хлороформ: 1 – полиморфные превращения тиомочевины, 2 – солидус, 3 – равновесие пар + жидкая фаза + СВ-1, 4 и 5 – равновесие пар + СВ-1(СВ-2) + тиомочевина, 6 – равновесие пар + жидкая фаза + тиомочевина, 7 – плавление (тиомочевины, хлороформа), 8 – кипение хлороформа, 9 – удельные величины остановок на кривых нагрева.

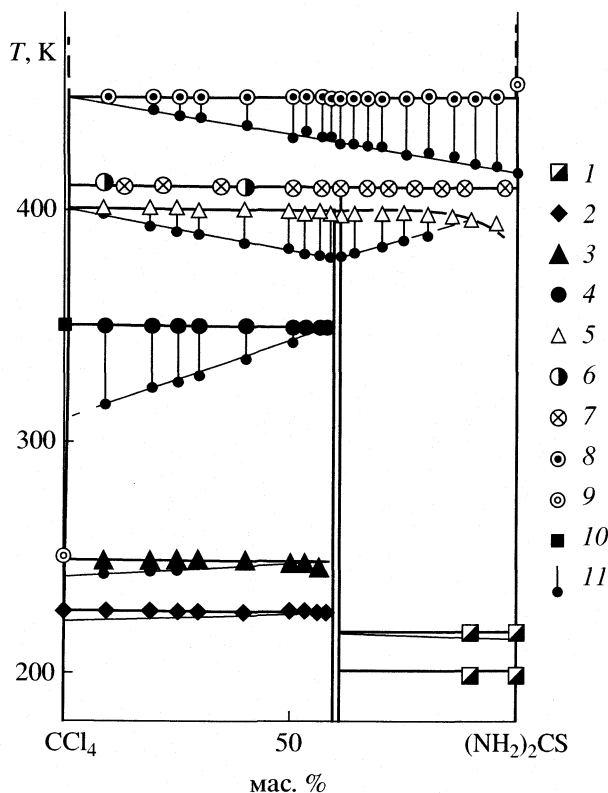


Рис. 2. Бинарная система тиомочевина – четыреххлористый углерод: 1 – полиморфные превращения тиомочевины, 2 – полиморфное превращение гостя, 3 – солидус, 4 – равновесие пар + жидкая фаза + СВ-1, 5 – равновесие пар + СВ-1 + СВ-2, 6 и 7 – равновесие пар + СВ-2 + тиомочевина, 8 – равновесие пар + жидкая фаза + тиомочевина, 9 – плавление (тиомочевины, гостя), 10 – кипение гостя, 11 – удельные величины остановок на кривых нагрева.

Таблица 2. Температуры и составы фаз для соответствующих равновесий в бинарных системах тиомочевина–гость (CHCl_3 , CCl_4) по данным ДТА

Равновесие	CHCl_3		CCl_4	
	T, K	m	T, K	m
Эвтектика	209.6(3)	2.3(1)	250.0(3)	2.9(1)
Пар + ж + СВ-1	334.7(2)	2.4(2)	350.2(2)	2.9(2)
Пар + СВ-1 + + $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	345.8(4)	2.3(2)	399.2(5)	2.8(2)

Обозначение: m – мольное отношение тиомочевина/гость для соответствующих равновесий.

ре (448 К). Полиморфное превращение четыреххлористого углерода регистрировалось вплоть до состава СВ при 225.1 К – температуре, достаточно близкой к указанной в работе [14] (225.5 К). Кривые ликвидуса дополнительно не уточнялись, так как содержание тиомочевины в жидкой фазе, например, при температуре моновариантного равновесия пар + жидкая фаза + СВ не превышало 0.03 мас. % в хлороформе и 0.01 мас. % в четыреххлористом углероде (на рис. 1 и 2 эти величины значительно увеличены). По данным [15], при 41.3 К СВ с четыреххлористым углеродом претерпевает фазовый переход первого рода, при котором, согласно исследованиям частотного спектра ^{35}Cl ЯКР [16], высокотемпературная разупорядоченная фаза переходит в упорядоченную.

При массовых записях кривых нагревания СВ-1 с четыреххлористым углеродом в области температур 400–413 К в единичных случаях фиксировались два эндоэффекта (рис. 2, фигуративные точки б) со сравнимыми по величине тепловыми эффектами (рис. 3а). Для СВ-1 с хлороформом такие превращения не наблюдались: СВ, синтези-

рованные по методу [4] и с использованием растворителей, оказались идентичными и по другим свойствам (табл. 3). Для СВ с четыреххлористым углеродом наблюдалась иная картина: СВ-1 имел более низкую температуру разложения и другое значение соотношения хозяин:гость (m), нежели СВ-2 (табл. 3). Тщательное растирание (в среде гостя или тиомочевины) каждого продукта синтеза с последующими записями кривых нагревания (фигуративные точки 7 на рис. 2) в количественном плане не изменило данных табл. 3. Образцы по-разному вели себя при разложении на воздухе (рис. 4) и отличались стехиометрией. Так как, согласно рентгенофазовому анализу, они изоструктурны (пр. гр. $R3c$), можно сделать вывод о существовании, по крайней мере, двух форм клатрата тиомочевины с четыреххлористым углеродом, отличающихся стехиометрией и относительной устойчивостью, и с учетом близости объемов элементарных ячеек (табл. 3), разной ориентацией молекул гостей относительно друг друга и оси канала ромбоэдрической тиомочевины.

В пользу такого заключения свидетельствует тот факт, что для СВ, получаемого в рамках тройной системы в области, богатой компонентом-гостем, (с последующим выдерживанием и периодическим перемешиванием в течение 45 суток, тщательной промывкой компонентом-гостем и выдерживанием над гранулированным NaOH) на кривой нагревания регистрируются два эндотермических эффекта (рис. 3б, кривая 3), которые соответствуют температуре разложения СВ-2 (кривая 1) и СВ-1 (кривая 2). Различия в температурах разложения на 11–12 К сохранялось, как уже отмечалось выше, и после тщательного растирания СВ-2 в среде гостя или хозяина, и после длительного (до полутора лет) выдерживания СВ-1 при комнатной температуре в замкнутом

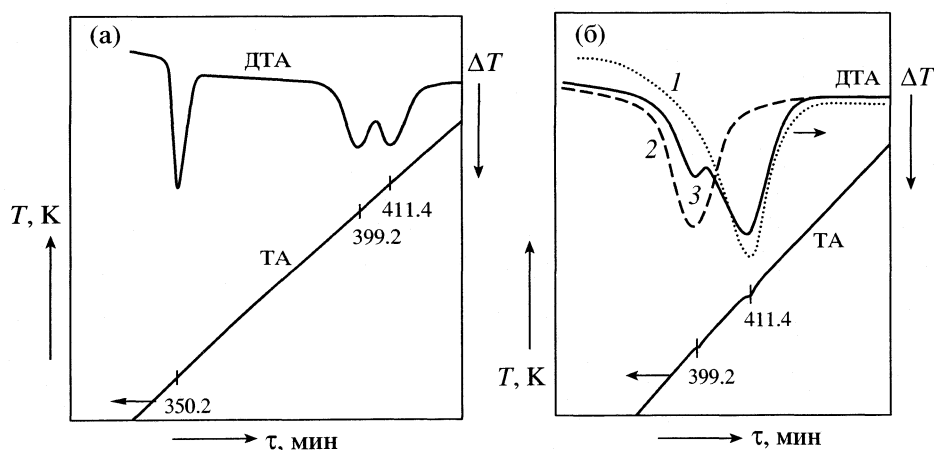


Рис. 3. Кривые нагревания: а – для смесей, содержащих 11, 22 и 39.40 мас. % тиомочевины (рис. 2); б – для СВ-2 (1), СВ-1 (2) и СВ, выделенного из тройной системы тиомочевина – четыреххлористый углерод – уксусная кислота при $293 \pm 1 \text{ K}$ (3).

Таблица 3. Свойства СВ тиомочевины с хлороформом и четыреххлористым углеродом

Гость	СВ	Условия синтеза	$T_{\text{разл}} \pm 0.04, \text{ К}$	$m \pm 0.1$	$a \pm 0.02, \text{ \AA}$	$c \pm 0.03, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$L_k, \text{ \AA}$
CHCl_3	СВ-1	по [4]	345.6	2.3	15.86	12.67	2760	4.9
		см. табл. 2	345.8	2.3				
	СВ-2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	345.9	2.3	15.82	12.64	2740	4.9
		CH_3COOH	346.1	2.3				
CCl_4	СВ-1	по [4]	399.0	2.9	15.70	12.48	2664	6.0
		см. табл. 2	399.2	2.8				
	СВ-2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	411.6	3.0	15.71	12.45	2661	6.2
		CH_3COOH	411.4	3.0				

Обозначения: V – объем элементарной ячейки, a и c – ее параметры в гексагональной установке.

объеме. Переход одной формы в другую, по-видимому, затруднен близостью их энергетических уровней. Не исключено, что возможность образования двух форм клатрата при синтезе СВ и вызвало дополнительные трудности не только при интерпретации спектра ЯКР ^{35}Cl [16], но и при его воспроизведении [16, 17].

На рис. 5 представлена модель укладки гостей в каналах ромбоэдрической тиомочевины, отвечающая значениям $m = 2.3$ и 2.9 и параметрам элементарных ячеек, уточненных из рентгеновских данных соответствующих форм СВ (табл. 3). Длина канала, приходящаяся на одну молекулу гостя (L_k), заметно меньше размеров молекул гостей при их свободном вращении ($\sim 7 \text{ \AA}$) или других проекций молекулы хлороформа ($5.1\text{--}6.6 \text{ \AA}$) и близка к наименьшим значениям проекции молекулы четыреххлористого углерода ($6.0\text{--}6.6 \text{ \AA}$). Из рис. 5 видно, что, при условии сохранения принципа “максимальной занятости мест” [18, 19] незначительное изменение ориентации одной молекулы гостя незамедлительно повлечет за собой общую перестройку гостевой подсистемы, и таких

возможных гипотетических вариантов организации общей супрамолекулы достаточно велико.

При нахождении потенциалов взаимодействия атомов (по Леннард-Джонсу) для 208 различных способов положения молекулы циклогексана по отношению к решетке ромбоэдрической тиомочевины найдены, например, шесть потенциалов, отвечающих наиболее устойчивым конфигурациям [20]. В рамках нашего эксперимента можно считать, что для хлороформа предпочтительнее однотипная укладка молекул, характеризующая-

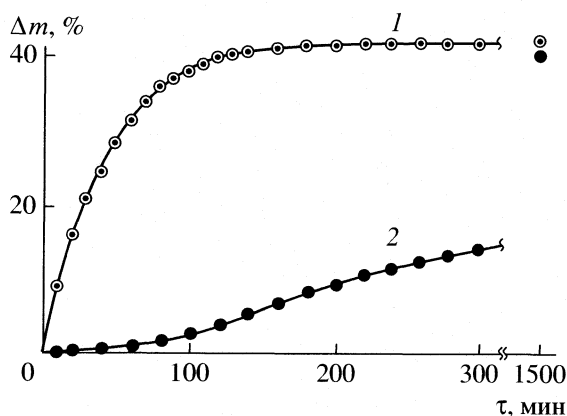


Рис. 4. Разложение СВ-1 (1) и СВ-2 (2) при $293 \pm 0.5 \text{ К}$.

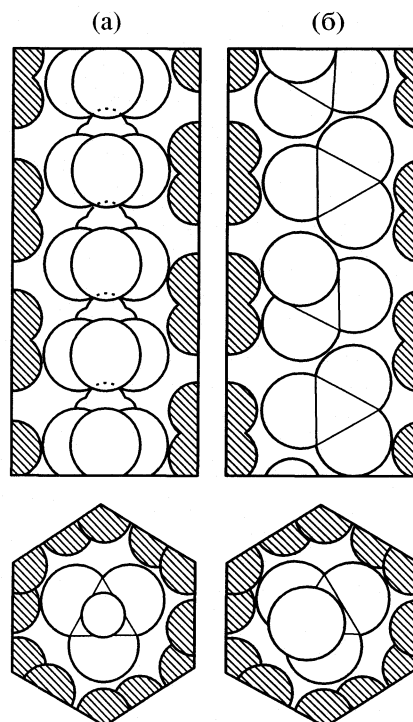


Рис. 5. Модель укладки молекул гостей хлороформа (а) и четыреххлористого углерода (б) в каналах ромбоэдрической тиомочевины. Заштрихованы фрагменты молекул хозяина.

ся “сжатием” гостевой подсистемы вдоль оси канала, по-видимому, за счет укладки молекул гостей по принципу “выступ–впадина” (рис. 5а) до $L_k \approx 4.9 \text{ \AA}$ (табл. 3). При этом незначительные изменения метрики подсистемы хозяина практически не влияют на макросвойства общей клатратной системы.

В случае CCl_4 при столь же незначительных изменениях метрики канала реализуются разные виды укладки. Для более плотной из них (рис. 5б) каждая молекула имеет С–Сl-связь, перпендикулярную оси канала, и атомы С отстоят от оси канала на $\sim 0.2 \text{ \AA}$. Для СВ-2 некоторое разрыхление гостевой подсистемы ($m = 3$), сопровождающееся изменением качества контактов молекул гостя с ближайшим окружением, в том числе и с молекулами хозяина, приводит к дополнительной стабилизации. Как показано методами статистической физики в приближении самосогласованного поля [21], взаимодействие типа гость–хозяин (помимо взаимодействия хозяин–хозяин [22]) в значительной мере влияет на термодинамическую устойчивость общей клатратной системы.

Таким образом, детальное изучение бинарных систем с клатратообразованием выявило и определило условия реализации двух форм клатрата для CCl_4 и одной формы для CHCl_3 . Предложены модели укладки молекул гостей в каналах хозяина, отвечающие условиям стехиометрии и максимального использования матричного пространства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чехова Г.Н., Дядин Ю.А., Оглезнева И.М. и др. // Изв. СО РАН СССР. Сер. хим. наук. 1987. Вып. 1. С. 70
2. Чехова Г.Н., Семенов А.Р., Кригер Ю.Г. и др. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1580.
3. Чехова Г.Н., Месяц Е.А., Кригер Ю.Г. и др. // Там же. 1998. Т. 72. № 10. С. 1804.
4. Angla B. // Ann. chim. 1949. V. 12. № 4. P. 639.
5. Non-stoichiometric Compounds / Ed. by L. Mandelcorn. N.Y.; L.: Acad. Press, 1964.
6. Чехова Г.Н., Подберезская Н.В., Шубин Ю.В. и др. // Матер. VI Междунар. конф. “Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение”. Александров: ВНИИСИМС, 2003. С. 133–136.
7. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико–химического анализа. М.: Наука, 1976. С. 503.
8. Препаративная органическая химия / Под ред. Н.С. Вульфсона. М.; Л.: Химия, 1964. С. 908.
9. Paulik F., Paulik J. // J. Thermal Anal. 1973. V. 5. P. 253.
10. Логвиненко В.А. Термический анализ координационных соединений и клатратов. Новосибирск: Наука, 1982. С. 128.
11. Практические работы по физической химии / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Химия, 1967. С. 347.
12. Яцимирский К.Б., Асташева А.А. // Журн. аналит. химии. 1956. Т. 11. № 4. С. 442.
13. Goldsmith G.I., White I.G. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 1175.
14. Rudman R., Post B. // Sci. 1966. V. 154. P. 1009.
15. Sekii M., Matsuo T., Suga N. // J. Inclusion Phenom. 1990. № 9. P. 243.
16. Adolphi N.L., Conradi M.S., Matsuo T. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 1968.
17. Matsuo T., Sekii M., Suga N. // Z. Naturforsch. 1990. B. 45. S. 519.
18. Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspective. Weinheim; N.Y.; Basel; Cambridge; Tokio: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995.
19. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 558.
20. Cope A.F.G., Gannon D.I., Parsonage N.G. // J. Chem. Thermodyn. 1972. V. 4. № 6. P. 843.
21. Белослудов В.Р., Дядин Ю.А., Драчева О., Чехова Г.Н. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1979. Вып. 4. № 9. С. 60.
22. Van-der-Waals J.H., Platteeuw J.C. // Adv. Chem. Phys. 1959. V. 2. P. 1.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ
 $\text{Ln}(\text{Et}_2\text{dte})_3(\text{phen})$ (Ln: Sm, Eu и Gd)

© 2005 г. Санпинг Чен, Шенгли Гао, Квинг Вей, Ганг Зай, Квижен Ши

Северо-Западный университет, Отделение химии, Шанхай

E-mail: gaoshi@nwu.edu.cn

Поступила в редакцию 02.06.2004 г.

Три новых твердых комплекса $\text{Ln}(\text{Et}_2\text{dte})_3(\text{phen})$ (Ln: Sm, Eu и Gd) синтезированы из диэтилдитиокарбамата натрия (NaEt_2dte), 1,10-фенантролина (phen) и гидратов хлоридов редкоземельных элементов в абсолютном этиловом спирте. Полученные комплексы исследованы методами химического и элементного анализа, термогравиметрии, дифференциальной гравиметрии и ИК-спектроскопии. С помощью калориметра типа RVC-II с вращающейся бомбой при 298.15 К определены энергии сгорания комплексов при постоянном объеме $\Delta_c U$ (-18824.45 ± 8.41 , -17409.64 ± 8.95 и -18671.59 ± 8.15 кДж/моль). Рассчитаны значения стандартных энтальпий сгорания $\Delta_c H_m^\circ$ (-18843.66 ± 8.41 , 95.76 ± 9.44 и -17428.85 ± 8.95 кДж/моль) и образования $\Delta_f H_m^\circ$ (-1232.55 ± 9.92 , -18690.80 ± 8.15 и -55.45 ± 9.17 кДж/моль).

Разработка новых материалов, используемых в качестве сырья для керамики и пленок [1–4], обусловила повышенный интерес ученых к комплексам, содержащим связи лантаноид – сера. Многие исследования посвящены получению, свойствам и структурам этих соединений [5–7]. В продолжение работ по термохимии комплексов, содержащих связи лантаноид – сера, мы недавно завершили исследование термодинамики реакций редкоземельных элементов с диэтилдитиокарбаматом [8], представляющее значительный интерес для понимания движущих сил координации и энергетики реакционных процессов образования комплексов.

Калориметрия – универсальный метод, широко используемый для измерения энтальпии реакций при термохимических исследованиях. Особенно часто калориметрию применяют для определения изменения энтальпии в ходе химических и физических процессов в промышленности и при лабораторных исследованиях (на основании значений энтальпии реакции и ряда вспомогательных термодинамических величин). Данные о величинах стандартной энтальпии образования играют важную роль в теоретических исследованиях, практических разработках и промышленном получении соединения. Несмотря на это, насколько нам известно, достоверных экспериментальных данных о комплексах, содержащих связи лантаноид – сера, недостаточно.

Настоящая работа посвящена трем новым твердым комплексам $\text{Ln}(\text{Et}_2\text{dte})_3(\text{phen})$ (Ln: Sm, Eu и Gd), синтезированным по реакциям гидратов хлоридов редкоземельных элементов с диэтилди-

тиокарбаматом натрия (NaEt_2dte) и 1,10-фенантролином (phen) в абсолютном этиловом спирте. Комплексы исследовали методами химического и элементного анализа, термогравиметрии (ТГ), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и ИК-спектроскопии. С помощью калориметра типа RVC-II с вращающейся бомбой при 298.15 К определена энергия сгорания комплексов при постоянном объеме $\Delta_c U$. Рассчитаны значения стандартных энтальпий сгорания ($\Delta_c H_m^\circ$) и образования ($\Delta_f H_m^\circ$) комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. $\text{SmCl}_3 \cdot 3.94\text{H}_2\text{O}$, $\text{EuCl}_3 \cdot 3.94\text{H}_2\text{O}$ и $\text{GdCl}_3 \cdot 4.63\text{H}_2\text{O}$ готовили как описано в [9], использовали промышленные гидрат диэтилдитиокарбамата натрия ($\text{NaEt}_2\text{dte} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, массовая доля >0.995) и 1,10-фенантролин (phen $\cdot \text{H}_2\text{O}$, массовая доля >0.995) завода реагентов в Шанхае. Реакцию проводили в абсолютном этиловом спирте аналитической степени очистки компании Xi'an Chemical Reagent.

Оборудование и методы анализа. Снимали спектры образцов исследуемых комплексов и лигандов в KBr-матрице на ИК-фурье-спектрофотометре BEQ UZNDX-550 в диапазоне 4000–400 cm^{-1} . Содержание ионов Ln^{3+} и Cl^- определяли комплексонометрическим титрованием с помощью ЭДТА и гравиметрическим методом. Концентрации C, H, N и S определяли с помощью прибора Vario EL III CHNOS (Германия). Тесты ТГ-ДТГ проводили на термовесах Perkin Elmer и в токе

азота высокой степени очистки (массовая доля 0.99999) при скорости подачи 60 см³/мин и скорости нагрева 10 К/мин. Фазовую структуру твердого продукта сгорания устанавливали с помощью Rigua D/maх-ШС рентгеновского дифрактометра с использованием CuK_α-излучения.

Калориметр типа RBC-II с вращающейся бомбой. Энергии сгорания соединений при постоянном объеме определяли с помощью калориметра типа RBC-II с вращающейся бомбой [10], состоящей из термостатируемой ванночки с внешней рубашкой, калориметрической трубки и системы для измерения температуры. Термостатируемая ванночка объемом ~25.0 дм³ оборудована двумя внутренними мешалками. Температуру воды в термостате автоматически поддерживали на уровне 298.15 ± 0.001 К с помощью точного терморезистора. Объем калориметрической трубки составлял 4.5 дм³. Измеритель температуры с цифровым индикатором с интегральной схемой использовали для контроля температуры в калориметрической трубке. Бициклическая структура основания тигля кислородной бомбы сконструирована таким образом, чтобы бомба могла обеспечивать вращение соединения вокруг оси, перпендикулярной оси бомбы (т.е. вращение с доньшка на крышку), и одновременно – вокруг оси бомбы (осевое вращение).

Температуру в термостатируемой водяной бани внешней рубашки поддерживали на уровне 298.15 ± 0.001 К. Температуру воды в калориметрической трубке устанавливали на уровне, ниже температуры водяной бани внешней рубашки. Перепад температуры в калориметрической трубке должен составлять половину от общего повышения температуры калориметра после окончания горения. После добавления известного количества чистой воды в калориметрическую трубку образец помещают в тигель, закрепленный на основании вращающейся бомбы, не погружая в раствор. Закрепляют фитиль в опорах основания бомбы, вводят исходный раствор во вращающуюся бомбу и заполняют бомбу кислородом до давления 2.533 МПа, после чего бомбу запечатывают. Важно также, чтобы изменение температуры в калориметре было постоянным в начале каждого опыта. На начальной стадии эксперимента считывание температуры проводят десятикратно каждые 30 с. Начиная с 11 раза, образец поджигают и регистрируют температуру с периодичностью один раз в минуту до тех пор, пока скорость изменения не станет постоянной. Предполагалось, что в основном горение заканчивается на этой стадии (в течение 15 мин). Во время конечной стадии эксперимента считывание температуры проводили каждые 30 с (всего 10 измерений).

Изменение температуры необходимо корректировать с учетом теплообмена между калориме-

трической трубкой и окружающей средой. Величину поправки на теплообмен рассчитывают по уравнению [11]:

$$\zeta = \frac{V_n - V_0}{\Theta_n - \Theta_0} \left[\frac{T_0 + T_n}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} T_i - n\Theta_n \right] + nV_n, \quad (1)$$

где ζ (К) – величина поправки на теплообмен, n – количество считываний на основной стадии (или реакции), V_n и V_0 (К/мин) – скорости изменения температуры на конечной и начальной стадиях соответственно (величина V положительна, когда температура уменьшается), Θ_n и Θ_0 (К) – средние температуры калориметра во время конечной и начальной стадий соответственно, T_0 (К) – последнее считывание на начальной стадии, T_n (К) – первое считывание на конечной стадии, $\sum_{i=1}^{n-1} T_i$ – сумма всех считываний температуры, за исключением последнего на основной стадии, $(V_n - V_0)/(\Theta_n - \Theta_0)$ – константа, определяемая рабочими характеристиками калориметра.

По окончании эксперимента анализировали продукты реакции горения [10]. Образовавшийся в процессе горения газообразный сернистый ангидрид каталитически превращали в триоксид серы, используя платиновую облицовку внутренней поверхности бомбы в качестве катализатора. Раствор бомбы затем абсорбировал газообразный триоксид серы, образуя водный раствор серной кислоты. Количество серной кислоты определяли гравиметрически по BaSO₄. Остатки газов, образовавшихся при горении, собирали в газосборник. Объем определяли газометром, устанавливаемым между газосборником и бомбой.

Для поглощения образовавшегося при горении газообразного диоксида углерода использовали предварительно взвешенную абсорбционную трубку со щелочным асбестом. Количество CO₂ определяли по разности масс трубки до и после поглощения диоксида углерода. Содержание CO₂ в конечном растворе незначительно. Четыре абсорбционных трубки соединяли последовательно друг с другом для определения содержания паров. Первую трубку заполняли P₄O₁₀ и CaCl₂ (безводным) для поглощения паров воды, содержащихся в газе, вторую – активным MnO₂ для поглощения оксидов азота, третью – щелочным асбестом, поглощающим CO₂, четвертую – твердым P₄O₁₀ и CaCl₂ (безводным) для поглощения паров воды, образовавшихся в ходе проведения анализа. Оксиды азота (NO_x), полученные при окислении остатков азота, содержащихся в бомбе, главным образом существуют в форме NO₂, что обусловлено избытком кислорода в бомбе [10]. Оксид NO₂ отсутствует в газовой фазе, поскольку он хорошо поглощается водой на дне

бомбы с образованием водного раствора азотной кислоты.

Фитинги и внутренние поверхности бомбы трижды промывают дистиллированной водой, после чего раствор бомбы, включая промывочный раствор, полностью переносят в коническую колбу и нагревают до кипения с целью удаления небольшого количества CO₂ из раствора бомбы. Общее количество азотной кислоты устанавливают титрованием стандартным раствором NaOH, определяя точку конца титрования по фенолфталеину. Поскольку тигель во вращающейся бомбе прикреплен к основанию, твердые конечные продукты по окончании эксперимента остаются в тигле. Данные ИК-спектрофотометрии, рентгенофазового, химического и элементного анализов показали, что конечный твердый продукт представляет собой моноклинный полуторный оксид редкоземельного элемента. Анализ продуктов горения свидетельствует, что при избытке кислорода соединение сгорает до CO₂ (г), H₂O (ж), H₂SO₄ (водн.) и Ln₂O₃ (тв.) (Ln: Sm, Eu и Gd). Количеством NO_x и CO в конечной газовой фазе можно пренебречь.

Энергетический эквивалент калориметра RBC-II (W) определяли по результатам шести экспериментов с использованием ~0.8 г бензойной кислоты с известной удельной теплотой сгорания Δ_cU = -26434 ± 3 Дж/г при тех же самых условиях (W = 17775.09 ± 7.43 Вт/(Дж К) по формуле (Калиброванные результаты эксперимента с неопределенностью 4.68 × 10⁻⁴ представлены в табл. 1)

$$W = (\Delta_c U a + G b + 59.8 V N) / \Delta T, \quad (2)$$

где W (Вт/(Дж К)) – энергетический эквивалент калориметра, Δ_cU (Дж/г) – удельная теплота сгорания бензойной кислоты, a (г) – масса таблетки бензойной кислоты, G (Дж/см) – энтальпия сгорания Ni–Cr-проволоки, используемой для воспламенения (G = 0.9 Дж/см), b (см) – длина Ni–Cr-проволоки, расходуемой на воспламенение, 59.8 кДж/моль – энергия образования водного раствора азотной кислоты, рассчитанная на основании мольной энергии образования HNO₃ (водн.) из N₂ (г), O₂ (г) и H₂O (ж), Δ_rH_m^o = 59.8 кДж/моль [10, 11], для 0.1 моль/дм³ HNO₃ (водн.), V (см³) – объем израсходованного раствора гидроксида натрия, N (моль/дм³) – молярная концентрация раствора гидроксида натрия, использованного для титрования азотной кислоты, обычно N = 0.1000 моль/дм³, ΔT – скорректированное увеличение температуры в реакции горения ΔT = (T_n - T₀) + ζ, полученное по уравнению (1).

Синтез комплекса. LnCl₃ · xH₂O (Ln = Sm и Eu, x = 3.94; Ln = Gd, x = 4.63), phen · H₂O и NaEt₂dtc, взятые в соотношении 1 : 1 : 3 растворяют по отдельности в минимальных количествах абсолютного этилового спирта. Этанольные растворы phen ·

Таблица 1. Результаты определения энергетического эквивалента (W) калориметра

a, г	q _c , Дж	q _N , Дж	ΔT, К	W, Дж/К
0.99702	10.35	24.78	1.4834	17790.45
0.78940	8.10	20.89	1.1746	17789.88
0.83060	12.60	20.43	1.2382	17758.93
0.96869	12.60	17.43	1.4418	17780.82
0.99485	12.60	20.80	1.4800	17798.18
1.12328	9.09	21.85	1.6735	17761.41
0.90036	9.28	21.67	1.3429	17745.97

Примечание. Значение $\bar{W} \pm \sigma_a = 17775.09 \pm 7.43$, где $\sigma_a = [\sum_{i=1}^n (W_i - \bar{W})^2 / (n-1)]^{1/2}$, n – номер эксперимента, W_i – значение в серии экспериментов, \bar{W} – среднее значение в серии экспериментов; a – масса бензойной кислоты, q_c – поправка на сгорание нити, q_N – поправка на образование HNO₃.

· H₂O и NaEt₂dtc смешивают, затем к полученной смеси медленно, по каплям, при постоянном помешивании с помощью электромагнитной мешалки добавляют раствор соли в этаноле. Реакционной смеси дают постоять 30 мин до выпадения осадка. Образовавшийся осадок фильтруют и промывают тремя порциями абсолютного этилового спирта. Полученные кристаллы высушивают под вакуумом и помещают для хранения в эксикатор над P₄O₁₀.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

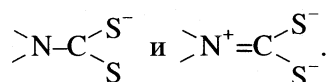
Характеристика комплексов. Все полученные комплексы – твердые. Выход варьировал от 85 до 90%. Выходы, точки плавления, цвет, внешний вид и данные элементного анализа представлены в табл. 2. Анализ показал, что исследуемые комплексы отвечают общей формуле Ln(Et₂dtc)₃(C₁₂H₈N₂) (Ln: Sm, Eu и Gd). ТГ–ДТГ-тесты свидетельствуют о термической стабильности комплексов: они разрушаются при T > 485 К.

Предварительная идентификация природы связи лигандов phen · H₂O и NaEt₂dtc была проведена по ИК-спектрам (см. рисунок для комплексов Sm), из которых видно, что как phen · H₂O, так и NaEt₂dtc координированы ионом металла [12, 13]. В отличие от спектров солей (a), NaEt₂dtc · 3H₂O (б) и phen · H₂O (в) (3390, 3366 и 3388 см⁻¹), в спектре комплекса отсутствует полоса поглощения, характерная для гидроксильной группы в молекуле воды. В спектре полосы при 1623, 1589, 1571 и 1516 см⁻¹ относятся к скелетным колебаниям бензольного кольца, а полосы при 852 и 730 см⁻¹ – к ножничным колебаниям связи C–H в комплексе. Установлено, что частоты указанных колебаний

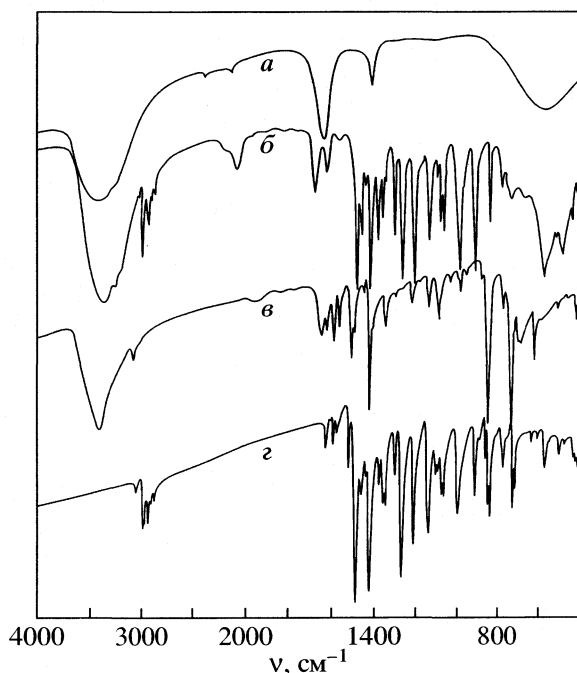
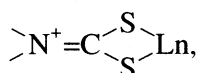
Таблица 2. Характеристики (выход, температура плавления, цвет и состав) комплексов $\text{Ln}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen})$ (Ln : Sm, Eu и Gd) (I – расчет, II – опыт)

Ln	Выход, %	$T_{\text{пл.}}$, К	Цвет	Ln		C		H		N		S	
				I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Sm	90	488	бледно-желтый	19.39	19.42	41.82	41.81	4.94	4.97	9.03	9.00	24.82	24.79
Eu	88	485	кирпично-красный	19.56	19.57	41.74	41.72	4.93	4.89	9.01	9.04	24.76	24.77
Gd	85	485	бледно-желтый	20.10	20.12	41.46	41.44	4.90	4.91	8.95	8.97	24.59	24.56

увеличиваются. Это свидетельствует о координации двух атомов азота phen к Ln^{3+} . В противоположность полосе при 1477 см^{-1} в спектре лиганда $\text{NaEt}_2\text{dtc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (б) полоса ν_{CN} сдвигается в сторону больших волновых чисел ($1495 \sim 1510 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о двойной связи в комплексах. Это может быть обусловлено тем, что группа NCS_2^- имеет две основных формы колебаний [14]:



Интенсивность последнего колебания возрастает, когда два атома серы лиганда координируют с Ln^{3+} с образованием кольца из четырех атомов

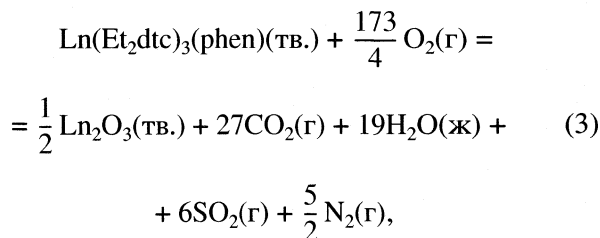


ИК-спектры $\text{SmCl}_3 \cdot 3.94\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{NaEt}_2\text{dtc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (б), phen $\cdot \text{H}_2\text{O}$ (в) и комплекса $\text{Sm}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen})$ (з). Аналогичные спектры получены в случаях $\text{Ln} = \text{Eu}$ и Gd .

соответственно ν_{CN} сдвигается в сторону больших значений. На 11 см^{-1} также увеличивается частота ν_{CSS} по сравнению с наблюдаемой для лиганда. Очевидно, образовавшееся четырехатомное кольцо повышает интенсивность колебаний ν_{CN} [13]. Изменения ν_{CN} и ν_{CSS} свидетельствуют, что два атома серы лиганда координированы с Ln^{3+} бидентатным образом.

Энергию сгорания комплексов определяли методами, используемыми для калибрования калориметра с бензойной кислотой. Энергии сгорания образцов рассчитывали по уравнению (2). Результаты расчета приведены в табл. 3. Для определения содержания SO_2 в продуктах сгорания конечный бомбовый раствор обрабатывали 0.001 моль/дм^3 BaCl_2 , осадок фильтровали, высушивали и взвешивали. Результаты взвешивания приведены в табл. 4. Количество CO_2 в ходе реакции горения определяли по возрастанию массы трубки, заполненной щелочным асбестом после поглощения диоксида углерода (табл. 4). Как видно, что количество CO_2 , образовавшееся в реакциях горения, хорошо согласуется с рассчитанным по эмпирической формуле и массам образцов, используемых в экспериментах по горению, что свидетельствует о полном сгорании образцов.

Стандартная энтальпия сгорания комплексов $\Delta_c H_m^\circ$ (комплекс, тв., 298.15 K) – изменение энтальпии сгорания следующей идеальной реакции горения при 298.15 K и 100 кПа :



где $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ и Gd .

Стандартные энтальпии сгорания комплексов рассчитывают по уравнениям:

$$\Delta_c H_m^\circ(\text{комплекс, тв., } 298.15 \text{ K}) = \Delta_c U(\text{комплекс, тв., } 298.15 \text{ K}) + \Delta nRT, \quad (4)$$

$$\Delta n = n_g(\text{продукты}) - n_g(\text{исходные реагенты}), \quad (5)$$

Таблица 3. Энергии сгорания комплексов Ln(Et₂dtc)₃(phen) (Ln: Sm, Eu и Gd)

<i>m</i> , г	<i>q_N</i> , Дж	ΔT , К	$-\Delta U_c$, Дж/г
Ln = Sm			
0.75680	1476.62	1.1167	24260.34
0.76321	1489.13	1.1274	24289.39
0.74535	1454.28	1.0997	24257.58
0.75237	1467.98	1.1096	24246.93
0.72358	1411.81	1.0684	24277.20
0.73770	1439.36	1.0910	24319.73
Ln = Eu			
0.76470	1578.86	1.0548	22437.17
0.78265	1615.92	1.0773	22386.23
0.74369	1535.48	1.0247	22409.95
0.75006	1548.63	1.0322	22379.83
0.74235	1532.71	1.0219	22387.09
0.74536	1538.93	1.0285	22445.73
Ln = Gd			
0.80140	1633.22	1.1686	23865.92
0.81258	1656.00	1.1857	23883.59
0.80035	1631.08	1.1664	23851.05
0.79857	1627.45	1.1666	23913.21
0.80820	1647.07	1.1787	23870.12
0.81357	1658.02	1.1852	23814.12

Примечание. Для всех опытов $q_c = 12.60$ Дж. Для Ln = Sm, Eu и Gd величина $-\overline{\Delta U_c} \pm \sigma_a = 24275.20 \pm 10.84, 22407.67 \pm 11.52$ и 23870.84 ± 10.42 Дж/г соответственно, где $\sigma_a = [\sum_{i=1}^6 -\Delta U_{ci} - (-\overline{\Delta U_c})^2/n(n-1)]^{1/2}$, n – номер эксперимента, $-\Delta U_{ci}$ – значение в серии экспериментов, $-\overline{\Delta U_c}$ – среднее значение в серии экспериментов, остальные обозначения см. табл. 1.

где n_g – общее количество молей газообразных продуктов реакции и исходных реагентов, $R = 8.314$ Дж/(К моль), $T = 298.15$ К. Получены следующие значения: $-18843.66 \pm 8.41, -17428.85 \pm 8.95$ и -18690.80 ± 8.15 кДж/моль соответственно.

Стандартную энтальпию образования комплексов $\Delta_f H_m^\circ$ (комплекс, тв., 298.15 К) рассчитывали по закону Гесса по уравнению

$$\Delta_f H_m^\circ (\text{Ln}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen}), \text{тв.}) = \left[\frac{1}{2} \Delta_f H_m^\circ (\text{Ln}_2\text{O}_3, \text{тв.}) + 27\Delta_f H_m^\circ (\text{CO}_2, \text{г}) + 19\Delta_f H_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) + \right. \quad (6)$$

Таблица 4. Количества CO₂ и SO₂, образовавшиеся при горении образцов (I – эксперимент, II – расчет)

<i>m</i> , г	m_{CO_2} , г		m_{BaSO_4} , г	
	I	II	I	II
Sm(Et ₂ dtc) ₃ (phen)				
0.75680	1.14981	1.15967	1.37519	1.36740
0.76321	1.16025	1.16949	1.38781	1.37899
0.74535	1.13162	1.14213	1.35386	1.34672
0.75237	1.14504	1.15288	1.36837	1.35940
0.72358	1.10112	1.10877	1.31705	1.30738
0.73770	1.12034	1.13040	1.33911	1.33289
Eu(Et ₂ dtc) ₃ (phen)				
0.76470	1.16030	1.16954	1.37568	1.37834
0.78265	1.18574	1.19699	1.41395	1.41039
0.74369	1.12921	1.13740	1.33833	1.34047
0.75006	1.13935	1.14715	1.34962	1.35195
0.74235	1.12456	1.13535	1.34091	1.33805
0.74536	1.13175	1.13996	1.34655	1.34348
Gd(Et ₂ dtc) ₃ (phen)				
0.80140	1.20746	1.21744	1.44289	1.43457
0.81258	1.22530	1.23443	1.46433	1.45458
0.80035	1.20624	1.21585	1.42710	1.43269
0.79857	1.20319	1.21314	1.43952	1.42951
0.80820	1.21758	1.22777	1.45745	1.44674
0.81357	1.22468	1.23593	1.46816	1.45636

Примечание. Рассчитанные величины соответствуют полному переходу всех атомов углерода (или серы) комплексов в состав CO₂ (или SO₂).

$$+ 6\Delta_f H_m^\circ (\text{SO}_2, \text{г}) + \frac{5}{2} \Delta_f H_m^\circ (\text{N}_2, \text{г}) - \Delta_c H_m^\circ (\text{Ln}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen}), \text{тв.}),$$

где значения $\Delta_f H_m^\circ$, кДж/моль, равны соответственно $-1823.0 \pm 4.0, -1650.4 \pm 4.0$ и -1819.7 ± 3.6 [15] для Ln₂O₃(моноклинная, тв.) в случае Ln = Sm, Eu и Gd, -393.51 ± 0.13 для CO₂(г), -285.83 ± 0.04 для H₂O(ж) и -296.81 ± 0.20 для SO₂ (г) [16.17]. Из уравнения (6) для Ln(Et₂dtc)₃(phen) (тв.) получены следующие значения стандартной энтальпии образования: $95.76 \pm 9.44, -1232.55 \pm 9.92$ и -55.45 ± 9.17 кДж/моль, неопределенность определена как стандартное отклонение от среднего значения.

Таким образом, по энергии сгорания комплексов, определенной с помощью прецизионного калориметра RBC-II с вращающейся бомбой, а также ряду вспомогательных термодинамических величин были рассчитаны стандартные энтальпии образования твердых комплексов $Ln(Et_2dte)_3(phen)$, $Ln = Sm, Eu$ и Gd .

Работа выполнена при поддержке Национального естественнонаучного фонда Китая (код проекта 20171036) и Комитета образования провинции Шанхай (коды проектов 01JK229 и FF02328).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matthew J.A., Helen R., David A.R.* // *Mater. Chem.* 2000. V. 10. P. 2842.
2. *Bessergenev V.G., Ivanova E.N., Kovalevskaya Yu.A.* // *Mater. Res. Bull.* 1997. V. 32. P. 1403.
3. *Kuzmina N.P., Ivanov R.A., Paramonov S.E.* // *Proc. Electrochem. Soc.* 1997. V. 97. P. 880.
4. *Ivanov R.A., Korsakov I.E., Kuzmina N.P.* // *Mendeleev. Commun.* 2000. V. 3. P. 98.
5. *Zhang Z.F., Su C.Y., Liu W.M.* // *Wear.* 1996. V. 192. P. 6.
6. *Zhou R., Sun Y.H.* // *Xinjiang Univ. (Nat. Sci. Edi.) (in Chin.)*. 1997. V. 14. P. 67.
7. *Su C.Y., Tan M.Y., Tang N.* // *Coord. Chem.* 1996. V. 38. P. 207.
8. *Gao S.L., Chen S.P., Bian J. et al.* // *J. Chem. Thermodyn. (In Press)*.
9. *Su M.Z., Li G.P.* // *Chemistry (in Chin.)*. 1979. V. 43. P. 34.
10. *Yang X.W., Chen S.P., Gao S.L.* // *Instru. Sci. Tech.* 2002. V. 30. P. 311.
11. *Попов М.М.* // *Термометрия и калориметрия*. М.: Изд-во МГУ, 1954. С. 382.
12. *Dong Q.N.* // *IR Spectroscopy, Chemical and Industrial Press (in Chin.)*. 1979. P. 99–201.
13. *Nakamoto K.* // *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* / D.J. Huang, R.Q. Wang (transl.) (4 th Edn.) (in Chin.). Beijing: Chemical and Industrial Press, 1991. P. 386–392.
14. *Nakamoto K., Fujita J., Condrate R.A., Morimoto Y.* // *J. Chem. Phys.* 1963. V. 39. P. 423.
15. *Cordfunke E.H.P., Kongings R.J.M.* // *Thermochimica. Acta.* 2001. V. 375. P. 65.
16. *Cox J.D., Wangman D.D., Medvedev V.A.* CODATA Key Values for Thermodynamics. N.Y.: Hemisphere, 1989.
17. *Cox J.D.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1978. V. 10. P. 903.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.351.36

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОГО СВЯЗЫВАНИЯ НА ЭНТАЛЬПИИ
СОЛЬВАТАЦИИ ПРОТОНОАКЦЕПТОРОВ В МЕТАНОЛЕ

© 2005 г. Б. Н. Соломонов*, М. А. Варфоломеев*, В. Б. Новиков*, А. Е. Климовицкий*,
Д. А. Файзуллин**

*Химический институт им. А.М. Бутлерова
Казанского государственного университета

**Российская академия наук, Казанский научный центр,
Институт биохимии и биофизики

E-mail: Boris.Solomonov@ksu.ru

Поступила в редакцию 06.07.2004 г.

Изучено влияние кооперативных явлений на сольватацию протоноакцепторов в метаноле. Показано, что при рассмотрении процесса сольватации необходимо учитывать зависимость величины кооперативного эффекта от способности протоноакцептора к образованию водородной связи с растворителем. Предложена схема расчета энтальпий образования водородной связи протоноакцепторов с ассоциатами метанола.

Влияние растворителя на различные физико-химические и биологические процессы описывается в рамках межмолекулярных взаимодействий неспецифического и специфического типов. Последние представляют собой донорно-акцепторное взаимодействие, включающее образование водородной связи (ВС). Раскрыть механизм межмолекулярных взаимодействий в растворе позволяет изучение термодинамики сольватации.

Энтальпия сольватации соединения А в растворителе S ($\Delta H_{\text{сольв}}^{A/S}$) определяется по разности между энтальпией растворения А в S при предельном разбавлении ($\Delta H_{\text{р}}^{A/S}$) при 298 К и энтальпией парообразования А при 298К ($\Delta H_{\text{пар}}^A$):

$$\Delta H_{\text{сольв}}^{A/S} = \Delta H_{\text{р}}^{A/S} - \Delta H_{\text{пар}}^A \quad (1)$$

Энтальпию сольватации А в S можно представить также в виде двух слагаемых: энтальпии неспецифической сольватации ($\Delta H_{\text{сольв(несп)}}^{A/S}$) и энтальпии специфического взаимодействия ($\Delta H_{\text{вз(сп)}}^{A/S}$):

$$\Delta H_{\text{сольв}}^{A/S} = \Delta H_{\text{сольв(несп)}}^{A/S} - \Delta H_{\text{вз(сп)}}^{A/S} \quad (2)$$

Существуют различные методы выделения вкладов в энтальпию сольватации в уравнении (2) [1–6]. Большинство из них связано с использованием модельных соединений, которые должны отличаться от изучаемых тем, что они не способны к специфическому взаимодействию с растворителем.

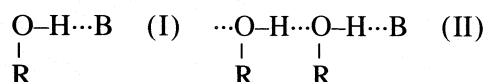
Изучение специфического взаимодействия растворенных веществ с ассоциированными за счет водородных связей растворителями, например,

алифатическими спиртами, представляет особый интерес по нескольким причинам. Во-первых, простейший из них, метанол, является близким аналогом воды. Во-вторых, хорошо известно, что ассоциация алифатических спиртов представляет собой сложное явление, так как многочисленные экспериментальные исследования методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, а также теоретические исследования показали существование различных форм организации молекул спирта в виде моно-, ди-, тримеров и более высокомолекулярных комплексов, которые связаны друг с другом системой равновесий [7, 8]. Вполне понятно, что растворенное вещество, способное к специфическому взаимодействию со спиртом-растворителем, оказывает влияние на положение равновесий мономер-димер, мономер-тример и т.д.

Так, в работах [9, 10] показано, что поскольку в молекуле спирта на один атом водорода гидроксильной группы приходится две неподеленные электронные пары, то при сольватации протонодонаора смещения ассоциативного равновесия в нем не происходит. При сольватации протоноакцептора в спирте вследствие конкуренции между неподеленными электронными парами молекулы спирта и протоноакцептора за образование связи с атомом водорода гидроксильной группы происходит смещение ассоциативного равновесия, приводящее к энергетическим затратам. В результате происходит уменьшение энтальпии специфического взаимодействия протоноакцептора со спиртом по сравнению со случаем, когда самоассоциация спирта отсутствует.

В работах [9–11], где изучалась термодинамика сольватации ряда неэлектролитов в алифатичес-

ких спиртах, при рассмотрении взаимодействия молекулы растворяемого соединения с различными ассоциатами спирта не учитывалось усиление энергии ВС за счет кооперативного эффекта. Суть явления кооперативности заключается в следующем. Рассмотрим два варианта образования ВС протоноакцептора В с мономером спирта (I) и с ассоциатом (II):



Как показано в работе [12, 13], частоты валентных колебаний ОН-группы в комплексе II меньше, чем в I, следовательно, в соответствии с правилом Бэджера – Бауэра, энергия образования комплекса II больше. Упрочнение водородной связи тримеров по сравнению с димерами метанола и этанола отмечено и в теоретических работах [14, 15].

В настоящей работе проведено калориметрическое и ИК-спектральное исследование растворов ряда протоноакцепторов в метаноле с целью изучения влияния кооперативности водородного связывания на энтальпию специфического взаимодействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Энтальпии растворения определяли при 298 К на калориметре, описанном в работе [4]. Объем ячейки калориметра 100 мл, концентрация растворенного соединения не превышала 0.01 моль/л. В качестве энтальпии растворения бралась среднеарифметическая величина из результатов 4–6 измерений. ИК-спектры с разрешением 1 см⁻¹ получали на спектрометре Vector-22 (Bruker) при 298 К. Число сканирований 64. Использовали кюветы из NaCl. Толщину поглощающего слоя подбирали в зависимости от концентрации спирта и протоноакцептора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В основу обсуждения положена следующая модель. Алифатический спирт представляет собой смесь ассоциатов, соотношение между которыми описывается набором констант равновесий. Образование ВС протоноакцептора со спиртом приводит к смещению равновесия, вследствие чего происходит реорганизация растворителя, которая эквивалентна разрыву, по крайней мере, одной ВС спирт-спирт. Согласно этой модели, энтальпия специфического взаимодействия протоноакцептора В в спирте $\Delta H_{\text{вз(сп)}}^{\text{B/(ROH)}_n}$ определяется по уравнению:

$$\Delta H_{\text{вз(сп)}}^{\text{B/(ROH)}_n} = \Delta H_{\text{BC}}^{\text{B/(ROH)}_n} - \Delta H_{\text{вз(сп)}}^{\text{ROH/ROH}}, \quad (3)$$

где $\Delta H_{\text{BC}}^{\text{B/(ROH)}_n}$ – энтальпия образования водородной связи В с ассоциатами спирта, $\Delta H_{\text{вз(сп)}}^{\text{ROH/ROH}}$ – энтальпия самоассоциации спирта.

Среди различных методов выделения вклада энтальпии специфического взаимодействия из энтальпии сольватации мы отдаем предпочтение изложенному в работах [16, 17]. Его суть заключается в уравнении, с помощью которого определяется энтальпия специфического взаимодействия любого растворяемого соединения А в любом растворителе S ($\Delta H_{\text{вз(сп)}}^{\text{A/S}}$):

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{вз(сп)}}^{\text{A/S}} = & \Delta H_{\text{p}}^{\text{A/S}} - (\delta h^{\text{S}} - \delta h^{\text{C}_6\text{H}_{12}}) V_{\text{X}}^{\text{A}} - \Delta H_{\text{p}}^{\text{A/C}_6\text{H}_{12}} - \\ & - (a_{\text{S}_0} + b_{\text{S}_0} (\delta h^{\text{S}})^{1/2}) [(\Delta H_{\text{p}}^{\text{A/S}_0} - \Delta H_{\text{p}}^{\text{A/C}_6\text{H}_{12}}) - \\ & - (\delta h^{\text{S}_0} - \delta h^{\text{C}_6\text{H}_{12}}) V_{\text{X}}^{\text{A}}], \end{aligned} \quad (4)$$

где $\Delta H_{\text{p}}^{\text{A/S}}$, $\Delta H_{\text{p}}^{\text{A/C}_6\text{H}_{12}}$ и $\Delta H_{\text{p}}^{\text{A/S}_0}$ – энтальпии растворения соединения А в растворителях S, циклогексане и S₀ (стандартный растворитель); δh^{S} , $\delta h^{\text{C}_6\text{H}_{12}}$ и δh^{S_0} – удельные относительные энтальпии образования полости для тех же растворителей; V_{X}^{A} – характеристический объем молекулы А, рассчитанный по методу [18]; a и b – эмпирические коэффициенты (const для каждого S₀), определяемые методом регрессионного анализа. Согласно [19], величина удельной относительной энтальпии образования полости в любом растворителе S (δh^{S}) определяется делением энтальпии растворения алкана Y в растворителе S ($\Delta H_{\text{p}}^{\text{Y/S}}$) на величину объема молекулы алкана (V_{X}^{Y}).

Согласно данному методу, стандартный растворитель должен взаимодействовать с изучаемыми соединениями только неспецифически, поэтому выбор его зависит от поставленной задачи. Так, если цель исследования – определение энтальпии специфического взаимодействия протоноакцепторов, то в качестве стандарта берется бензол, так как он не образует водородных связей с акцепторами протона. Но для изучения протонодонорных растворяемых соединений бензол не подходит из-за возможности образования комплексов с ними [20] и в этом случае используют другой стандартный растворитель – тетрахлорметан. В свою очередь, тетрахлорметан не подходит для изучения протоноакцепторов, так как считают, что он может специфически взаимодействовать с ними (с пиридином, триэтиламино, диэтиловым эфиром, тетрагидрофураном, 1,4-диоксаном и т.д.) [21].

Таблица 1. Характеристические объемы по Мак-Говену (V_X , см³/моль) для ряда оснований, их энтальпии растворения в циклогексане, бензоле и метаноле, а также их энтальпии специфического взаимодействия в метаноле, рассчитанные по уравнению (3), кДж/моль

Основание (В)	$V_X \times 10^2$	$\Delta H_p^{B/C_6H_{12}}$	$\Delta H_p^{B/C_6H_6}$	$\Delta H_p^{B/CH_3OH}$	$\Delta H_{вз(сп)}^{B/CH_3OH}$
Ацетонитрил	0.4042	15.0(3)	1.7(1)	4.3(1)	3.5(10)
Ацетон	0.5470	10.8(3)	1.1(1)	2.5(1)	2.1(10)
ДМСО	0.6130	17.5(8)	4.8(1)	-1.0(1)	-4.9(10)
Пиридин	0.6753	8.2(2)	0.5(0)	-4.1(0)	-4.0(10)
Триэтиламин	1.0538	1.1(1)	2.1(1)	-13.0(3)	-14.8(10)

Энтальпия ВС метанола в метаноле $\Delta H_{CH_3OH/CH_3OH}^{B/CH_3OH}$ определена по уравнению (4). В качестве S_0 был взят тетрахлорметан ($a_{CCl_4} = 0.34$, $b_{CCl_4} = 0.61$). Значение $\delta h^{CH_3OH} = 5.05(3) \times 10^2$ кДж/см³ было рассчитано по энтальпиям растворения алканов в метаноле [22]. Объем $V_X^{CH_3OH} = 0.3082 \times 10^{-2}$ см³/моль. Энтальпия растворения метанола в самом себе равна нулю по определению, в циклогексане равна 24.2(3) кДж/моль. В настоящей работе получено значение $\Delta H_{CH_3OH/CCl_4}^{B/CH_3OH} = 18.5(3)$ кДж/моль.

Энтальпии специфического взаимодействия ряда протоноакцепторов в метаноле определены по уравнению (4) (табл. 1). Все они способны образовывать ВС различной прочности со спиртом. Поскольку в данном случае определяется энтальпия специфического взаимодействия протоноакцепторов, в качестве стандартного растворителя использован бензол ($a_{C_6H_6} = 0.20$, $b_{C_6H_6} = 0.38$). Значения V_X взяты из работы [18]. В табл. 2 приведены величины энтальпий образования ВС метанола с протоноакцепторами. Видно, что энтальпии специфического взаимодействия протоноакцепторов, сольватированных в CH₃OH, имеют разные знаки и меньшие значения, чем энтальпии образования ВС метанола с протоноакцептором, в среде последнего.

Особый интерес представляет собой эндотермичная энтальпия специфического взаимодействия ацетонитрила и ацетона в метаноле. Получение данной величины может быть объяснено тем, что согласно уравнению (3) энергия разрыва ВС спирт – спирт превышает энергию образования ВС протоноакцептор – спирт, при этом энтропия системы увеличивается за счет разрыва ассоциатов спирта. Наличие ВС-комплексов ацетона в метаноле было показано в [23].

Согласно уравнению (3), величина энтальпии образования ВС протоноакцептора с ассоциатами метанола определяется суммой энтальпий спе-

цифического взаимодействия протоноакцептора с метанолом и энтальпии самоассоциации спирта:

$$\Delta H_{BC}^{B/(CH_3OH)_n} = \Delta H_{вз(сп)}^{B/(CH_3OH)_n} + (-15.1 \text{ кДж/моль}). \quad (5)$$

Анализ табл. 2 показывает, что абсолютная величина $\Delta H_{BC}^{B/(CH_3OH)_n}$ больше, чем $\Delta H_{BC}^{CH_3OH/B}$. Следовательно, энтальпия образования ВС протоноакцептора с мономерами спирта меньше, чем энтальпия комплексообразования с ассоциатами. Это можно объяснить проявлением эффекта кооперативности.

В работах [12, 13] методами ИК-спектроскопии изучено проявление кооперативного усиления водородного связывания в ассоциатах спирта и предложена методика для определения величины данного эффекта. С использованием этой методики нами определены частоты колебаний кооперативной ВС метанола с рядом протоноакцепторов (табл. 3). Коэффициенты кооперативности (k), представленные в табл. 3, рассчитывались из уравнения:

$$k = (v_0 - v_{(ROH)_n \dots B}) / (v_0 - v_{ROH \dots B}), \quad (6)$$

где $v_{(ROH)_n \dots B}$ – частота полосы поглощения ОН-группы, относящейся к ВС протоноакцептора с ассоциатами метанола; $v_{ROH \dots B}$ – частота поглощения ОН-валентного колебания мономера спирта, образовавшего ВС с молекулой протоноакцепто-

Таблица 2. Энтальпии образования ВС оснований с мономером метанола и с ассоциатами метанола, рассчитанные по уравнениям (5) и (7) (кДж/моль)

Основание (В)	$-\Delta H_{BC}^{CH_3OH/B}$	$-\Delta H_{BC}^{B/(CH_3OH)_n}$ (5)	$-\Delta H_{BC}^{B/(CH_3OH)_n}$ (7)
Ацетонитрил	6.7	11.7	12.1
Ацетон	10.1	13.1	15.6
ДМСО	13.5	20.1	20.0
Пиридин	15.9	19.2	21.1
Триэтиламин	24.4	30.0	30.0

Таблица 3. Частоты валентных колебаний ОН-групп метанола в растворах протоноакцепторов и рассчитанные по уравнению (6) коэффициенты кооперативности водородного связывания

Основание (В)	$\nu_{\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{B}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{(\text{CH}_3\text{OH})_n\dots\text{B}}, \text{см}^{-1}$	k
Ацетонитрил	3540	3457	1.80
Ацетон	3508	3434	1.54
ДМСО	3374	3243	1.48
Пиридин	3315	3200	1.35
Триэтиламин	3244	3150	1.23

ра, ν_0 – частота валентного колебания ОН-группы мономера спирта в CCl_4 (3644 см^{-1}).

Следует отметить, что в работах [12, 13] сделан вывод, что коэффициент кооперативности не зависит от протоноакцепторной способности В, а является свойством ассоциата. В результате наших исследований показано, что величина кооперативного взаимодействия различна для каждого протоноакцептора (табл. 3). К близким выводам пришли авторы [24], изучавшие кооперативное усиление внутримолекулярной ВС. Интересно также отметить, что коэффициент кооперативности (табл. 3) уменьшается с увеличением прочности ВС метанола с протоноакцептором.

Как известно, правило Беджера-Бауэра связывает сдвиг полос поглощения ВС-групп с энтальпией образования ВС. Отсюда мы полагаем, что энтальпию ВС протоноакцептора с ассоциатом метанола можно определить по уравнению (7):

$$\Delta H_{\text{BC}}^{\text{B}/(\text{ROH})_n} = k \Delta H_{\text{BC}}^{\text{ROH/B}} \quad (7)$$

Величины, рассчитанные по уравнению (7), представлены в табл. 3. Они значительно лучше соответствуют значениям суммы (5), чем энтальпии образования ВС метанола в протоноакцепторе.

Таким образом, в ходе работы проведен учет влияния кооперативности на сольватацию водородного связывания протоноакцепторов с метанолом. Предложена схема расчета энтальпий образования ВС протоноакцепторов с ассоциатами спирта, включающая вклад реорганизации растворителя. Показано, что при анализе сольватационных эффектов необходимо учитывать зависимость коэффициентов усиления водородного связывания от способности протоноакцептора к образованию ВС с мономерами ассоциированного растворителя.

Авторы выражают благодарность М.Д. Борисову за ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соломонов Б.Н., Коновалов А.И. // Успехи химии. 1991. Т. 60. С. 45.
2. Arnett E.M., Murty T.S.S.R., Schleyer P.V.R., Joris L. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 5955.
3. Соломонов Б.Н., Коновалов А.И. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 55. С. 2529.
4. Соломонов Б.Н., Коновалов А.И., Новиков В.Б. и др. // Там же. 1984. Т. 54. С. 1622.
5. Соломонов Б.Н., Чумаков Ф.В., Борисов М.Д. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 6. С. 1289.
6. Stephenson W.K., Fuchs R. // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 342.
7. Dixon J.R., George W.O., Hossain M.F. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. P. 3611.
8. Blaney P.C., Reid P.J. // Spectrochimica Acta, Pt A. 2001. V. 51. P. 2736.
9. Соломонов Б.Н., Борисов М.Д., Коновалов А.И. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 3.
10. Соломонов Б.Н., Борисов М.Д., Коновалов А.И. // Там же. 1987. Т. 57. С. 423.
11. Соломонов Б.Н., Борисов М.Д., Коновалов А.И. // Там же. 1991. Т. 61. С. 329.
12. Kleeberg H., Klein D., Luck W.A.P. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 3200.
13. Kleeberg H., Luck W.A.P. // Z. Phys. Chem. 1989. B. 270. S. 613.
14. Mo O., Yanez M., Elguero J. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 3592.
15. Gonzalez L., Mo O., Yanez M. // Ibid. 1999. V. 111. P. 3855.
16. Solomonov B.N., Novikov V.B., Varfolomeev M.A., Milesheko N.M. // J. Phys. Org. Chem. 2005. V. 18. P. 49.
17. Соломонов Б.Н., Новиков В.Б. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74. С. 758.
18. Abraham M.H., McGowan J.C. // Chromatographia. 1987. V. 23. P. 243.
19. Соломонов Б.Н., Антипин И.С., Горбачук В.В., Коновалов А.И. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 2154.
20. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. С. 765.
21. Drago R.S., Parr L.B., Chamberlain C.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 3203.
22. Saluja P.S., Young T.M., Rodewald R.F. et al. // Ibid. 1977. V. 99. P. 2949.
23. Symons M.C.R., Eaton G.T., Shippey T.A., Harvey J.M. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 69. P. 344.
24. Голубев Н.С., Денисов Г.С., Кузина Л.А., Смирнов С.Н. // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. С. 1162.

РЕАКЦИИ ОЗОНА С ЛИГНОСУЛЬФОНАТОМ НАТРИЯ
В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА

© 2005 г. М. М. Ксенофонтова, А. Н. Митрофанова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин

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

Поступила в редакцию 10.06.2004 г.

Изучена кинетика озонирования водных растворов лигносульфоната натрия (ЛС) в барботажном реакторе в присутствии ионов железа(II) и (III). Оценены эффективные константы скорости и расход озона в реакции с ЛС. Показано, что введение ионов железа(III) не оказывает влияния на скорость разрушения ароматических колец ЛС, однако, общий расход озона увеличивается от 1.7 до 7.4 с ростом концентрации трехвалентного железа. Установлено, что добавление ионов железа(III) влияет на скорость окисления образующихся при озонировании ЛС карбоксильных кислот. Показано, что в присутствии железа(II) возрастает не только общий расход озона в реакции, но и начальная скорость процесса.

Анализ литературных данных по озонированию ряда модельных соединений лигнина (гваякол, 2,6-диметоксифенол, ванилин, ванилиновая кислота, пирокатехин, феруловая кислота [1–4]) показал, что реакции озона с изученными соединениями преимущественно протекают по пути деструктивного разрушения ароматической структуры.

Как показано в [5, 6], присутствие ионов переходных металлов и их комплексов с различными лигандами в реакционной среде позволяет проводить селективное озонирование ароматических соединений с сохранением ароматической структуры. В связи с этим, лигнин, представляющий собой природный полифункциональный полимер с ароматической структурой, можно рассматривать как потенциальное сырье для получения различных полезных продуктов с помощью озонокаталитических реакций.

С другой стороны, в процессах, требующих глубокой деструкции органических материалов, применение озонокаталитических методов дает возможность более эффективно с высокими скоростями проводить окисление до CO_2 таких трудно окисляемых соединений, как предельные кислоты (щавелевая [7], уксусная [8], муравьиная [9] и др.). С этой точки зрения применение озонокаталитических методов может быть направлено на решение проблем делигнификации и отбелики целлюлозы, а также очистки сточных вод.

В данной работе рассматривается влияние ионов железа на кинетику и механизм озонирования водорастворимого аналога лигнина – лигносульфоната натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали лигносульфонат натрия (ЛС) Слокского целлюлозно-бумажного комбината (Латвия). Экспериментальная установка и методика проведения эксперимента описаны в [10]. Озонирование проводили при температуре 298 К, начальной концентрации озона 1.2×10^{-3} моль/л (60 мг/л) и объемной скорости потока газовой смеси 10.0 л/ч. Объем реакционной смеси составлял 20.0 мл.

Концентрации ЛС варьировали в интервале 1.0–5.0 г/л. При исследовании влияния ионов металлов переменной валентности озонирование проводили в присутствии следующих солей: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Концентрации ионов железа в растворе варьировали в диапазоне 1.0×10^{-4} – 1.0×10^{-1} М. Реакцию проводили при pH 1.5 с добавлением серной кислоты. Кинетику реакции озонирования изучали, анализируя содержание непрореагировавшего озона в газовой смеси на выходе из реактора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Реакции озона с ЛС и гваяколом
в присутствии Fe^{3+}*

На рис. 1 приведены экспериментальные данные по озонированию ЛС при pH 1.5 в присутствии ионов Fe^{3+} . Оценку кинетических параметров реакции озона с ЛС в присутствии ионов железа проводили по начальным скоростям [11] по уравнению

$$y_{\text{уд}} = y/[A]_0 = k_{\text{эф}} Kx, \quad (1)$$

где $k_{\text{эф}}$ характеризует среднюю скорость превращения макромолекулы ЛС, $[A]_0$ – концентрация исходного вещества (М), K – константа равновес-

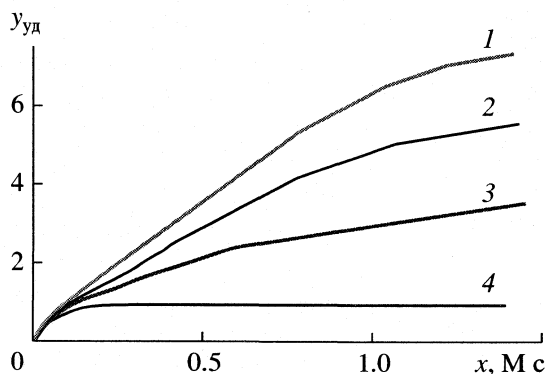


Рис. 1. Зависимости $y_{уд}(x)$ для реакций озонирования ЛС в присутствии ионов Fe^{3+} ($[ЛС]_0 = 1.0$ г/л) при $[ЛС] : [Fe(III)] = 1 : 1$ (1), $1 : 0.5$ (2), $1 : 0.2$ (3); ЛС без $Fe(III)$ – 4.

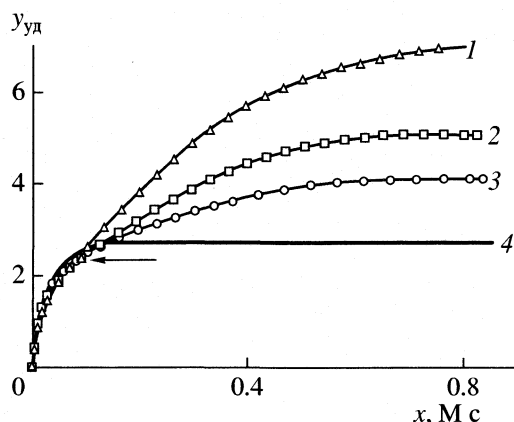


Рис. 2. Зависимости $y_{уд}(x)$ для реакции озона с гваяколом (Гв) в присутствии Fe^{3+} ($[Гв]_0 = 5.0 \times 10^{-3}$ М) при $[Гв] : [Fe(III)] = 1 : 1$ (1), $1 : 0.5$ (2), $1 : 0.2$ (3); Гв без $Fe(III)$ – 4.

ного распределения озона между газовой фазой и раствором. Значения y и x вычисляются путем интегрирования кинетических кривых согласно уравнениям, приведенным в [11]. Величина x характеризует количество озона, затраченное на реакцию к моменту времени t ; x – величина, пропорциональная количеству непрореагировавшего озона.

Константа скорости $k_{эф}$ может быть определена путем аппроксимации экспериментальных данных, представленных в виде зависимости $y_{уд}(x)$ уравнением (1). Показано, что $k_{эф}$ не изменяется в зависимости от концентрации ионов железа и совпадает с константой скорости озонирования ЛС в отсутствие ионов металла ($k_{эф} = 9 \pm 2 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$) [11]. Как видно из рис. 1, на последующих стадиях озонирования скорость реакции возрастает с ростом концентрации Fe^{3+} .

Таблица 1. Значения общего расхода озона (a) в реакции с ЛС и гваяколом в присутствии Fe^{3+}

$[Fe^{3+}]_0/[A]_0$	ЛС + Fe^{3+}	Гв + Fe^{3+}
0	1.3 ± 0.2	2.6 ± 0.4
0.1	3.8 ± 0.6	2.7 ± 0.4
0.2	3.5 ± 0.5	4.6 ± 0.7
0.5	5.6 ± 0.8	5.7 ± 0.8
1	7.3 ± 1.1	7.8 ± 1.2
2	7.4 ± 1.1	6.8 ± 1.0
5	7.1 ± 1.1	7.5 ± 1.1
10	–	6.2 ± 0.9

Общий расход озона (a) вычисляли путем интегрирования кинетических кривых в расчете на структурную единицу ЛС ($M_r = 240$), т.е.

$$a = y_{\max} M_r / [ЛС].$$

где $[ЛС]$ в г/л. Величины общего расхода озона в реакции с ЛС в присутствии ионов Fe^{3+} приведены в табл. 1.

Данные табл. 1 показывают, что присутствие ионов Fe^{3+} в реакционной среде увеличивает глубину окисления ЛС озонем. При добавлении ионов Fe^{3+} расход озона увеличивается с ростом концентрации ионов металлов и по достижении определенного соотношения $[Fe^{3+}]_0/[ЛС]_0$ практически не меняется.

Нами также изучено влияние Fe^{3+} на реакцию озона с модельным соединением ЛС – гваяколом. При озонировании гваякола в присутствии ионов железа наблюдаются закономерности, аналогичные полученным при озонировании ЛС. Зависимость общего расхода озона в этой реакции от содержания ионов железа приведена в табл. 1.

Кинетические кривые озонирования гваякола в присутствии Fe^{3+} в координатах $y_{уд}(x)$ представлены на рис. 2. На начальном этапе процесса озонирования гваякола (расход озона составляет 2–2.5 моль в расчете на моль гваякола) эффективная константа скорости реакции также не изменяется с ростом концентрации ионов Fe^{3+} . Ее величина совпадает с константой скорости озонирования гваякола в отсутствие ионов металлов и составляет $100 \pm 26 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

На более глубоких стадиях озонирования гваякола скорость реакции увеличивается с ростом концентрации Fe^{3+} . Сделано предположение, что ионами металла катализируется окисление именно промежуточных соединений. Для подтверждения этого предположения проведен следующий

эксперимент (рис. 3). Озонирование гваякола проводили в кислой среде (рН 1.5) в отсутствие ионов металла. После окончания реакции (расход озона составил ~2–2.5 моль на моль гваякола) в реакционную среду был добавлен раствор соли трехвалентного железа (показано стрелкой на рис. 3). Наблюдали, что реакция с озоном возобновлялась. Следует отметить, что расход озона в реакции после введения катализатора дополнительно составил 4–5 моль.

Полученные результаты подтверждают предположение о том, что скорость превращения промежуточных соединений, образовавшихся в ходе реакции гваякола с озоном, значительно возрастает в присутствии ионов металла. Аналогичные эффекты также наблюдали и при исследовании озонирования ЛС.

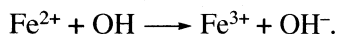
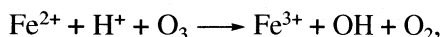
Согласно литературным данным [1, 2], промежуточными продуктами, образующимися в результате озонлиза исследованных соединений, являются производные муконовой, малеиновой, глиоксалевой и щавелевой кислот.

На примере малеиновой кислоты нами показано, что при введении ионов железа(III) скорость ее реакции с озоном возрастает в 2 раза, а расход озона в этой реакции увеличивается от 1.0 до 3.0 с ростом концентрации ионов железа в интервале 1.0×10^{-4} – 1.0×10^{-1} М.

Реакции озона с ЛС в присутствии Fe²⁺

Предварительно была исследована реакция озона с ионами двухвалентного железа. Кинетические кривые озонирования водных растворов Fe²⁺ приведены на рис. 4. Константа скорости этой реакции, вычисленная с использованием уравнения (1), составляет $50 \pm 13 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Общий расход озона (*a*), определенный как $y_{\text{max}}/[A]_0$, равен 0.4 ± 0.1 моль O₃/моль Fe²⁺.

Экспериментальные данные по окислению Fe²⁺ не противоречат схеме



В соответствии с этой схемой, расход озона равен 0.5 моль озона на моль Fe²⁺ вследствие образования радикалов OH·, также участвующих в процессе окисления ионов железа.

Однако в литературе встречается и другой механизм озонирования ионов двухвалентного железа, согласно которому в кислых средах не образуются гидроксильные радикалы, а происходит перенос атома кислорода от озона к железу с образованием активных промежуточных частиц (FeO)²⁺, которые и окисляют Fe(II) [12]. Кинетически эти механизмы в данных условиях не разли-

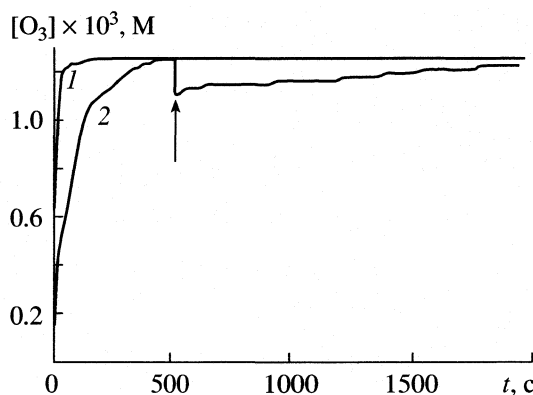


Рис. 3. Кинетические кривые озонирования гваякола ([Гв]₀ = 5.0 × 10⁻³ М): 1 – вода, 2 – гваякол (0.005 М).

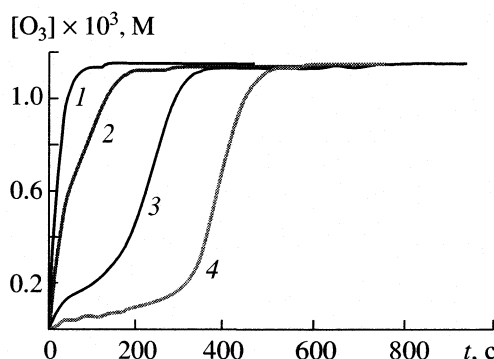


Рис. 4. Кинетические кривые реакции озона с ионами Fe²⁺: *c* = 0 (1), 0.01 (2), 0.05 (3), 0.10 М (4).

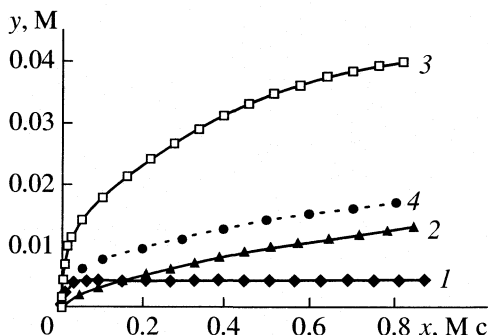


Рис. 5. Зависимости *y(x)* для реакций озона с Fe²⁺, ЛС и ЛС в присутствии Fe²⁺: 1 – Fe²⁺(0.01 М), 2 – ЛС (1 г/л), 3 – ЛС (1 г/л) + Fe²⁺(0.01 М), 4 – алгебраическая сумма 1 и 2.

чимы, и согласно обеим схемам стехиометрический коэффициент равен 0.5.

Кинетические кривые реакции озона с ЛС при введении Fe²⁺ представлены на рис. 5 в координатах *y(x)*. Для оценки расхода озона использовали

Таблица 2. Значения v_0 и расхода озона (y_{\max}) для реакции ЛС с озоном в присутствии Fe^{2+} ($[\text{ЛС}]_0 = 1.0$ г/л)

$[\text{Fe}^{2+}]_0 \times 10^2, \text{M}$	$(y_{\max \text{ ЛС}} + y_{\max \text{ Fe}^{2+}}) \times 10^2$	$y_{\max \text{ ЛС} + \text{Fe}^{2+}} \times 10^2$	$(v_{0\text{Fe}^{2+}} + v_{0\text{ЛС}}) \times 10^2, \text{c}^{-1}$	$v_{0\text{ЛС} + 0\text{Fe}^{2+}} \times 10^2, \text{c}^{-1}$
0.1	1.6 ± 0.2	2.0 ± 0.3	15 ± 4	15 ± 4
1.0	1.9 ± 0.3	3.3 ± 1.5	30 ± 8	125 ± 32
5.0	3.2 ± 0.5	6.1 ± 0.9	200 ± 52	5500 ± 1430

Обозначения: $y_{\max \text{ ЛС}} + y_{\max \text{ Fe}^{2+}}$ – суммарный расход озона для реакций с ЛС и Fe^{2+} , протекающих независимо;

$y_{\max \text{ ЛС} + \text{Fe}^{2+}}$ – расход озона в реакции с ЛС в присутствии Fe^{2+} .

параметр y_{\max} , который характеризует максимальное количество озона, затраченное на окисление ЛС при введении Fe^{2+} .

Начальная скорость процесса (v_0), рассчитанная из зависимостей $y(x)$ по уравнению

$$y = v_0 Kx, \quad (2)$$

и расход озона (y_{\max}) для реакции озона с ЛС в присутствии Fe^{2+} приведены в табл. 2.

Из представленных в табл. 2 данных следует, что введение ионов двухвалентного железа в реакцию ЛС с озоном приводит к увеличению скорости процесса на несколько порядков и возрастанию расхода озона в несколько раз. Причем, при увеличении соотношения $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{ЛС}]_0$ наблюдается резкий рост начальной скорости реакции. Однако при соотношении $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{ЛС}]_0 \leq 0.1$ не наблюдается заметных эффектов.

Увеличение скорости окисления ЛС озоном в присутствии Fe^{2+} может быть связано как с возрастанием скорости окисления Fe^{2+} в комплексе $[\text{ЛС} \cdots \text{Fe}^{2+}]$ благодаря металл-лигандному взаимодействию, так и с ростом скорости окисления самого ЛС.

Увеличение расхода озона может быть обусловлено каталитическим действием ионов Fe^{3+} , которые образуются в результате окисления Fe^{2+} . Однако, как упоминалось выше, при озонировании ЛС с добавлением ионов трехвалентного железа начальная скорость процесса не изменяется.

К сожалению, проведение УФ-спектрального анализа превращения ароматических колец ЛС в присутствии Fe^{2+} и Fe^{3+} затруднено, поскольку коэффициент экстинкции ионов Fe^{3+} ($\epsilon_{290} = 4100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), образующихся уже на начальных стадиях окисления, значительно выше коэффициента экстинкции ароматических колец ЛС ($\epsilon_{280} = 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) и Fe^{2+} ($\epsilon_{275} = 30 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

На основании полученных результатов по озонированию ЛС в присутствии ионов железа в водных растворах можно заключить, что при введении этих ионов не изменяется скорость разрушения ароматического кольца, но возрастает скорость превращения промежуточных продуктов озонирования. Такими продуктами могут быть карбоксильные кислоты, спирты и эфиры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bailey P.S. Ozonation in Organic Chemistry. V. 2. N.Y.: Academic Press, 1982. P. 31.
2. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. С. 219.
3. Бенько Е.М., Бокова М.Н., Митрофанова А.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 663.
4. Bokova M.N., Ben'ko E.M., Kasterin K.V. et al. // Proceedings of the 15th World Ozone Congress. 2001. London. V. III. P. 227.
5. Галстян Г.А., Якоби В.А., Дворцовой М.М., Галстян Т.М. // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 1. С. 133.
6. Gross Z., Nimri S., Simkhovich L. // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 1996. V. 113. № 1–2. P. 231.
7. Andreozzi R., Insola A., Caprio V., D'Amore M.G. // Water Research. 1992. V. 26. № 7. P. 917.
8. Капустин А.Е., Милко С.Б. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1997. Т. 40. № 3. С. 37.
9. Tarunin B.I., Tarunina V.N., Talina E.V. // Kinetics and Catalysis. 1994. V. 35. P. 669.
10. Ковалева В.В., Митрофанова А.Н., Мамлеева Н.А. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 41.
11. Ксенофонтова М.М., Митрофанова А.Н., Пряхин А.Н., Лунин В.В. // Там же. В печати.
12. Logager T., Holcman J., Sehested K., Pedersen T. // Inorg. Chem. 1992. V. 31. P. 3523.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124:628.3

РЕАКЦИИ ОЗОНА С ЛИГНИНАМИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ pH

© 2005 г. М. М. Ксенофонтова, А. Н. Митрофанова, А. Н. Прякин, В. В. Лунин

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

Поступила в редакцию 10.06.2004 г.

Изучено влияние pH на кинетику озонирования водных растворов лигносульфоната натрия (ЛС) в барботажном реакторе. Определены эффективные константы скорости и стехиометрические коэффициенты реакции озона с ЛС. Установлены закономерности влияния pH на эффективные константы скорости и количество затраченного озона в исследованной реакции. Показано, что стехиометрические коэффициенты увеличиваются от 1.3 до 5.6 с ростом pH от 1.0 до 8.6. Значения эффективных констант скорости меняются в несколько раз с ростом pH. Исследованы превращения твердого лигнина (ЛГ) и водных растворов ЛС методами УФ- и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Выявлены основные стадии процесса озонирования лигнинов и предложен механизм этой реакции.

В настоящее время большой интерес вызывают исследования по созданию новых технологий переработки растительного сырья. Одним из перспективных направлений в этой области является использование озона для окисления природных материалов. Лигнин, представляющий собой нерегулярный природный полимер с ароматической структурой, можно рассматривать как потенциальный источник различных продуктов (ароматические структуры, полимерные материалы). Изучение реакций озона с лигнинами имеет большое значение для создания новых технологий отбелки целлюлозы, а также с точки зрения очистки сточных вод целлюлозно-бумажных производств от лигнин-содержащих продуктов.

В процессах окисления различных химических соединений озонем важную роль играет pH раствора [1, 2]. В [1] показано, что с увеличением pH существенно возрастает скорость окисления ароматических модельных соединений лигнина. Состав продуктов окисления, проводимого в кислой и щелочной среде, может существенно различаться, особенно на ранних стадиях озонирования. Однако литературные данные относительно кинетики и механизма озонирования таких сложных макромолекул, как лигнин и его производные, немногочисленны.

В данной работе исследовано влияние pH на кинетику и механизм озонирования лигнина и его водорастворимого аналога – лигносульфоната натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали лигносульфонат натрия (ЛС) Слокского целлюлозно-бумажного комбината (Латвия) и технический сульфатный лигнин

(ЛГ), полученный из древесины хвойных пород. Экспериментальная установка и методика проведения эксперимента описаны в [3]. Озонирование проводили при температуре 298 К, начальной концентрации озона 4.2×10^{-4} – 1.2×10^{-3} моль/л (20–60 мг/л) и объемной скорости потока газовой смеси 2.0–10.0 л/ч. Объем реакционной смеси составлял 20.0 мл.

Концентрации ЛС и ЛГ варьировали в интервале 1.0–5.0 г/л. Реакцию проводили при различных значениях pH от 1.0 до 8.6. Растворы с pH 4.3 и 8.6 получали добавлением фосфатного буфера (0.5 М). Для приготовления растворов с pH 1.0 использовали серную кислоту.

Кинетику реакции озонирования изучали, анализируя содержание непрореагировавшего озона в газовой смеси на выходе из реактора. Кинетические кривые представляли собой зависимости концентрации озона на выходе из реактора от времени озонирования. УФ-спектры водных растворов ЛС регистрировали на спектрофотометре Cary 3E, Varian. Длина оптического пути составляла 1 см. Регистрацию ^{13}C ЯМР-спектров полученных растворов проводили на спектрометре VXR-400, Varian при частоте наблюдения ^{13}C 100 МГц. В качестве внутреннего стандарта использовали натриевую соль 3-триметилсилил-1-пропансульфокислоты. Время задержки при регистрации всех спектров составляло 4 с. Для количественной обработки спектров были выделены следующие диапазоны химического сдвига и отнесения сигналов [4]: (в м.д.): 6–54 – алифатические Н и С-замещенные атомы углерода ($\text{C}_{\text{ал}}\text{-H}$, $\text{C}_{\text{ал}}\text{-C}$), 54–100 – алифатические кислород-замещенные атомы углерода ($\text{C}_{\text{ал}}\text{-O}$), 100–140 – ароматические Н- и С-замещенные атомы углерода ($\text{C}_{\text{ар}}\text{-H}$, $\text{C}_{\text{ар}}\text{-C}$), 140–169 – ароматические кислород-

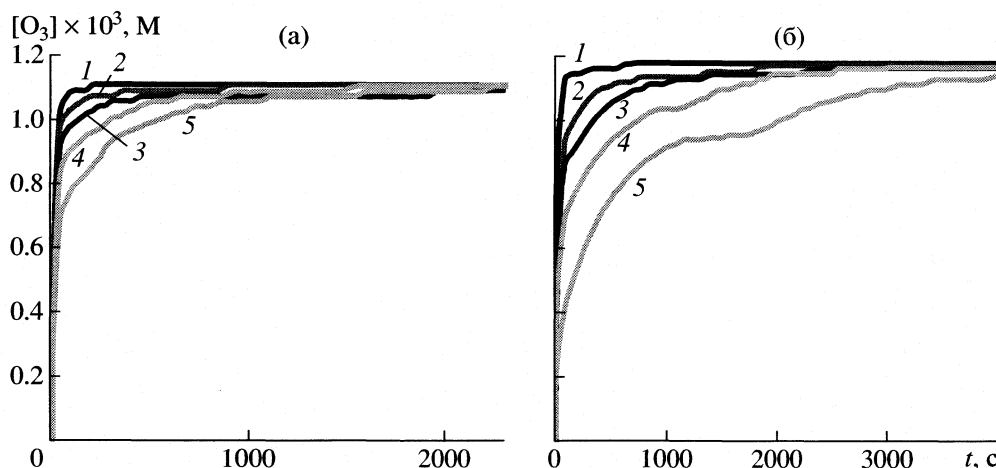


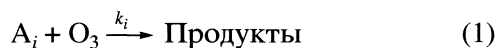
Рис. 1. Кинетические кривые озонирования ЛС ($[O_3] = 1.2 \times 10^{-3}$ М; $W = 10$ л/ч) при рН 1.0 (а) и 8.6 (б); $c = 0$ (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 2.5 (4), 5.0 г/л (5).

замещенные атомы углерода ($C_{ар}-O$), 169–190 – атомы углерода карбоксильных и сложноэфирных групп ($-COOH$, $-COOR$), 190–220 – атомы углерода в кетонах и альдегидах ($C=O$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены кинетические кривые озонирования водных растворов ЛС при рН 1.0 и 8.6. Для определения кинетических параметров реакции ЛС с озоном использовали кинетическую модель барботажного реактора, рассмотренную в [5] и предполагающую, что диффузионные процессы и растворение озона протекают намного быстрее, чем реакции озона с окисляемыми веществами.

Так как ЛС содержит различные функциональные группы A_i , реагирующие с растворенным озоном с константой скорости k_i



решение соответствующей системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику процесса, можно выразить следующим образом:

$$y/[A]_0 = \left(1 - \sum_{i=1}^n \alpha_i \exp(-k_i Kx) \right), \quad (2)$$

где $[A]_0$ – концентрация исходного вещества, K – константа равновесного распределения озона между газовой фазой и раствором, $\alpha_i = \frac{[A_{i0}]}{\sum_{i=1}^n [A_{i0}]}$, $[A_{i0}] = [A_i](t=0)$.

Значения y и x вычисляются путем интегрирования кинетических кривых согласно уравнениям

$$x = \int_0^t c dt \quad (3)$$

$$y = W \int_0^t (c_0 - c) dt - Kc(t), \quad (4)$$

где W – удельная скорость подачи газовой смеси (c^{-1}); c_0 и c – концентрации озона на входе и выходе из реактора.

Величина y характеризует количество озона, затраченное на реакцию к моменту времени t ; x – величина, пропорциональная количеству непропорционировавшего озона.

В начальный момент времени уравнение (2) имеет вид

$$y_{уд} = y/[A]_0 = k_{эф} Kx, \quad (5)$$

где $k_{эф} = \sum_i \alpha_i k_i$, т.е. $k_{эф}$ характеризует среднюю скорость превращения макромолекулы ЛС. Константа скорости $k_{эф}$ может быть определена путем аппроксимации экспериментальных данных, представленных в виде зависимости $y_{уд}(x)$, уравнением (5).

Для проверки адекватности выбранной кинетической модели были проведены эксперименты при различных начальных концентрациях озона, ЛС и различных значениях скорости потока газовой смеси. Показано, что предложенная кинетическая модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные (реакция протекает в кинетическом режиме, и подчиняется первому порядку по озону и веществу) только на начальных стадиях озонирования ЛС и не применима

для реакций озона с образующимися промежуточными продуктами. Например, для реакции озона с малеиновой кислотой, производные которой являются промежуточными продуктами озонирования ЛС было найдено, что начальная скорость процесса падает с ростом концентрации малеиновой кислоты [6]. Это удается объяснить схемой, включающей ассоциацию кислоты в растворе, либо схемой, включающей образование неактивного комплекса малеиновой кислоты с озоном, приводящего к ингибированию реакции высокими концентрациями кислоты.

Величины эффективных констант скорости реакции ЛС с озоном оценивали по уравнению (5) на начальных участках в условиях применимости кинетической модели. Общий расход озона в реакции в расчете на структурную единицу ЛС ($M_r = 240$) определяли путем интегрирования кинетических кривых ($a = y_{\max} M_r / [\text{ЛС}]$, где [ЛС] в г/л). В табл. 1 приведены эти значения.

Из данных табл. 1 видно, что константы скорости озонирования ЛС незначительно меняются при $\text{pH} \geq 4.3$, в то время как при $\text{pH} 1.0$ величина константы скорости ниже в 3 раза. Известно, что для реакций фенольных модельных соединений лигнина (гваякола, 2,6-диметоксифенола, ванилина и др.) с озоном значения констант скорости в щелочной среде на несколько порядков выше, чем в кислой [7]. Предполагается, что это различие обусловлено разной реакционной способностью ионизированной и неионизированной форм фенольных соединений в кислой и щелочной средах. В структуре ЛС количество свободных гидроксильных групп невелико [8], чем и можно объяснить незначительное увеличение скорости реакции ЛС с озоном при высоких значениях pH. Дополнительным подтверждением этого предположения служат результаты по озонированию вератрола, в структуре которого отсутствуют фенольные группы. Нами показано, что скорость окисления вератрола озоном практически не зависит от pH среды.

Расход озона в реакции с ЛС (табл. 1) существенно увеличивается с ростом pH. Такая зависимость может быть обусловлена тем, что скорость окисления промежуточных продуктов в кислой и щелочной среде различна. Это приводит к разной глубине протекания реакции ЛС с озоном в зависимости от pH.

Данное предположение подтверждает следующий эксперимент. Озонирование ЛС проводили в кислой среде (pH 1.0). После окончания реакции увеличивали pH до 8.6 добавлением в реактор гидроксида натрия. Наблюдали, что реакция с озоном возобновлялась. Причем, расход озона в реакции после увеличения pH дополнительно составлял ~5 моль озона на моль структурных единиц ЛС. Этот эксперимент показывает, что

Таблица 1. Значения расхода озона (a) и эффективных констант скорости ($k_{\text{эф}}$) для реакции ЛС с озоном при различных значениях pH

pH	a	$k_{\text{эф}}, \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$
1.0	1.3 ± 0.2	9 ± 2
4.3	3.6 ± 0.5	30 ± 8
8.6	5.6 ± 0.8	33 ± 9

Таблица 2. Содержание функциональных групп в образцах исходного и озонированного ЛГ, рассчитанное из ^{13}C ЯМР-спектров

Фрагмент	Δ , м.д.	c , %		
		A	0.16 г $\text{O}_3/\text{г ЛГ}$	0.36 г $\text{O}_3/\text{г ЛГ}$
COOH, COOR	169–190	2.14	9.34	13.40
$\text{C}_{\text{ар}}\text{-OH}, \text{C}_{\text{ар}}\text{-OR}$	140–169	20.07	16.21	13.60
$\text{C}_{\text{ар}}\text{-H}, \text{C}_{\text{ар}}\text{-C}$	100–140	42.15	36.06	25.80
C–OH, C–OR	62–100	9.85	9.72	18.80
–OCH ₃	54–62	12.76	10.50	8.70
$\text{C}_{\text{ал}}\text{-H}, \text{C}_{\text{ал}}\text{-C}$	6–54	13.04	18.17	19.60

Обозначения: Δ – диапазон химического сдвига, A – исходный образец.

промежуточные вещества, практически не реагирующие с озоном в кислой среде, превращаются в щелочной среде с заметной скоростью. Аналогичное явление наблюдали при изучении реакций озона с модельными соединениями лигнина (гваяколом, вератролом, 2, 6-диметоксифенолом и т.д.) [7]. Нельзя исключить также и разные механизмы окисления ароматических структур ЛС при разных значениях pH.

Для выяснения механизма окислительных превращений ЛС под действием озона и интерпретации наблюдаемых кинетических закономерностей реакции структурные изменения ЛС в ходе озонирования были исследованы с использованием методов УФ-спектроскопии. За превращениями ароматической структуры ЛС в ходе озонирования следили по изменению поглощения растворов ЛС с использованием УФ-спектроскопии.

На рис. 2 показаны изменения УФ-спектров растворов ЛС в ходе озонирования, проводимого при pH 1.0 и 8.6. Данные рис. 2 указывают на разрушение в ходе озонирования при разных значениях pH ароматической структуры ЛС, а также структур, содержащих сопряженные двойные связи. При длительном озонировании образуется продукт, имеющий максимум поглощения при 300 нм. Максимум в этой области спектра характерен для C=O-групп кетонов и альдегидов, сопряженных с фенольным ядром или двойной свя-

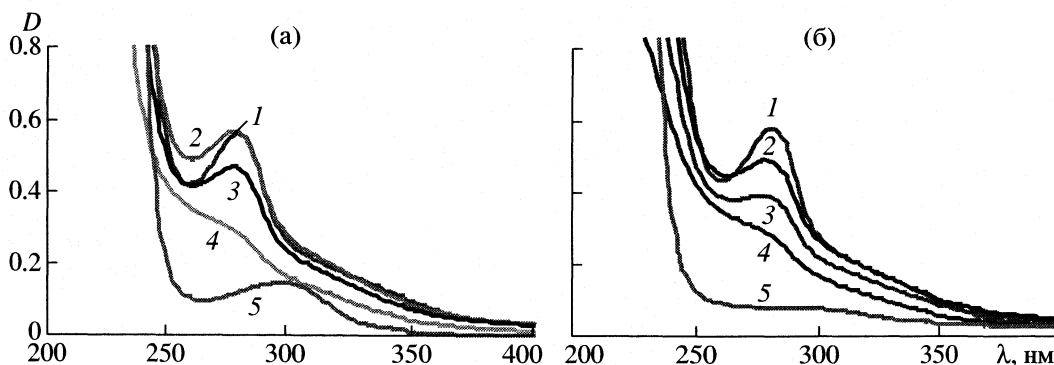


Рис. 2. Изменения УФ-спектров образцов ЛС в ходе озонирования ($[ЛС]_0 = 1.0$ г/л, $[O_3]_0 = 1.2 \times 10^{-3}$ М, $W = 10$ л/ч) при рН 1.0 (а) и 8.6 (б); расход озона: а – 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 1.0 (4), 1.2 М (5), б – 0 (1), 0.2 (2), 0.7 (3), 2.8 (4), 5.8 М (5); λ – длина волны, D – оптическая плотность.

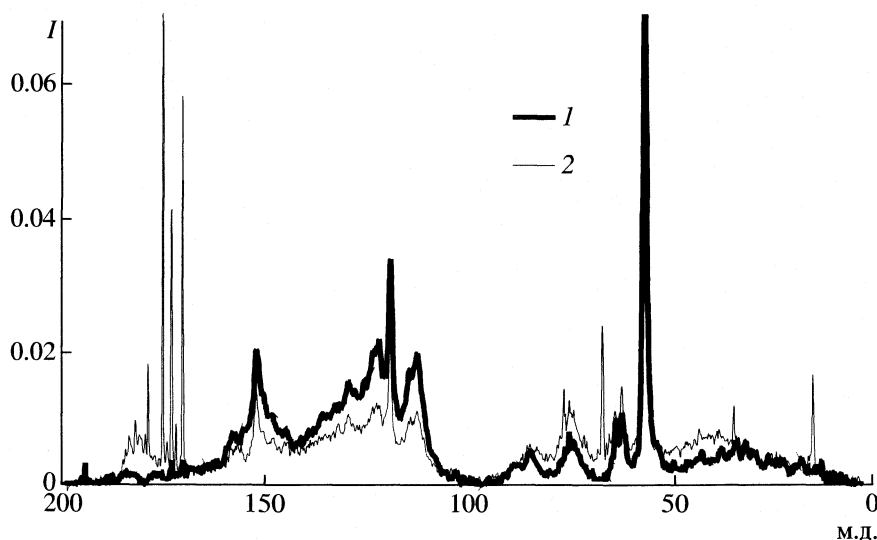


Рис. 3. ^{13}C ЯМР-спектры образцов исходного и озонированного в воде лигнина ($[ЛГ]_0 = 10$ г/л, $[O_3]_0 = 1.2 \times 10^{-3}$ М, $W = 10$ л/ч); расход озона 0 (1) и 1.5 М (2).

зью. Следует отметить, что при озонировании ЛС при рН 1.0 максимум при 300 нм наиболее выражен, что свидетельствует о медленном превращении этого продукта под действием озона в кислой среде.

Превращения ЛГ в ходе озонирования исследованы с помощью ^{13}C ЯМР-спектрального анализа. Структура ЛГ аналогична структуре ЛС и отличается отсутствием сульфогрупп. На рис. 3 приведены ^{13}C ЯМР-спектры исходного ЛГ и продукта его озонирования в воде. Как видно из данных рис. 3, спектры образцов озонированного ЛГ характеризуются существенным уменьшением спектральной интенсивности в диапазоне химического сдвига, соответствующего незамещенным (105–145 м.д.) и кислород-замещенным (145–165 м.д.) ароматическим атомам углерода, а также ростом карбоксильных атомов углерода (165–185 м.д.).

Для количественного анализа изменений функционального состава образцов ЛГ в ходе озонирования из приведенных спектров были рассчитаны интегральные интенсивности, характеризующие распределение атомов углерода между основными структурными фрагментами молекул ЛГ (табл. 2).

На основании литературных данных и результатов ^{13}C ЯМР-спектрального анализа можно предположить, что увеличение количества карбоксильных, спиртовых и эфирных групп происходит, главным образом, за счет раскрытия ароматического кольца, а также процессов деметоксирования. Стоит отметить, что содержание спиртовых и простых эфирных групп не изменяется на первом этапе озонирования; их образование происходит на последующих стадиях процесса. Показано, что количество озона, затраченное

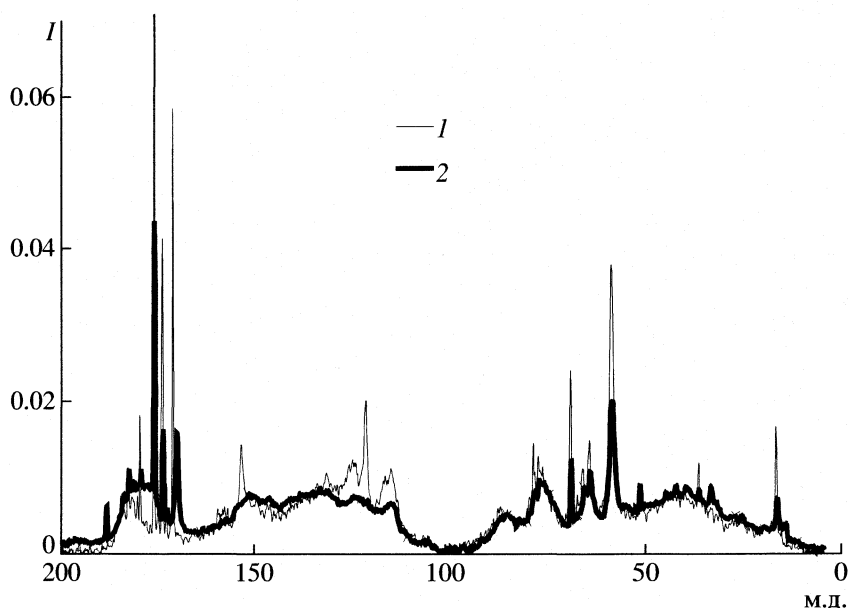


Рис. 4. ^{13}C ЯМР-спектры образцов лигнина, озонированного в воде и в щелочной среде ($[\text{ЛГ}]_0 = 10 \text{ г/л}$, $[\text{O}_3]_0 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ М}$, $W = 10 \text{ л/ч}$) при pH 6.5 (1) и 12.0 (2).

на реакцию, коррелирует с количеством кислород-содержащих групп, образующихся при озонировании.

Как было отмечено ранее, озонирование в щелочных средах приводит к более глубокому окислению ЛС озонем. Дополнительным подтверждением этого служит сравнительный анализ ^{13}C ЯМР-спектров образцов ЛГ, озонированных при различных значениях pH (рис. 4). Данные рис. 4 указывают на то, что наиболее значительные изменения формы пиков – уширение и исчезновение некоторых острых пиков – наблюдаются для образца, озонированного в щелочной среде, что свидетельствует о более глубокой и менее селективной деструкции ЛГ под действием озона при высоких значениях pH.

На основании полученных результатов по озонированию ЛС и ЛГ в водных растворах можно заключить, что изменение величины pH позволяет регулировать глубину окисления лигнинов озонем с получением различных продуктов. Основными продуктами озонлиза лигнинов являются алифатические карбоновые кислоты и сложные эфиры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hoigne J., and Bader H. // Water Research. 1983. V. 17. P. 185.
2. Gilbert E. // Water Science and Technology. 1982. V. 14. P. 849.
3. Ковалева В.В., Митрофанова А.Н., Мамлеева Н.А. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 41.
4. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
5. Пряхин А.Н., Ковалева В.В., Бенько Е.М. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 37.
6. Ксенофонтова М.М., Митрофанова А.Н., Тверитинова Е.А. и др. // Там же. 2003. Т. 77. № 6. С. 1028.
7. Бенько Е.М., Бокова М.Н., Митрофанова А.Н. и др. // Там же. 2003. Т. 77. № 5. С. 829.
8. Боголицын К.Г., Резников В.М. Химия сульфитных методов делигнификации древесины. М.: Экология, 1994. 288 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

КИНЕТИКА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОПРОПАНОЛА НА МАССИВНОМ НИКЕЛЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМИ ОБРАБОТКАМИ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ

© 2005 г. В. Д. Ягодковский, Н. Ю. Исаева, А. А. Кондарь, Ю. А. Кудрявцева, А. А. Трофимова

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 28.06.2004 г.

Изучено влияние плазмохимических обработок поверхности массивного никеля на кинетические характеристики реакции дегидрирования изопропанола. Показано, что в интервале 525–673 К высокочастотная безэлектродная плазма в водороде увеличивает активность катализатора, более резкое увеличение активности происходит в диапазоне 525–634 К после обработки поверхности никеля плазмой тлеющего разряда в кислороде. Изменения значений констант скорости и экспериментальных энергий активации интерпретированы с учетом различий работы выхода электрона в ферромагнитном состоянии металла до точки Кюри (634 К) и в парамагнитном состоянии (634–673 К).

Действие газовой плазмы различных типов на поверхность твердого тела создает точечные дефекты на поверхности и в приповерхностном слое, что существенно изменяет ее свойства [1].

В ряде работ установлено, что под действием плазмы тлеющего разряда в кислороде (а также в аргоне и водороде) происходит изменение состояния поверхности металлических и оксидных катализаторов, влияющее на их активность и другие характеристики (соответствующие данные представлены в обзоре [2]); изучены реакции гидрирования СО и превращения углеводородов). В [3, 4] на примере реакции дегидроциклизации *n*-гексана и дегидрирования изопропанола на металлах (иридиевые, медно-иридиевые, медные и медно-рениевые катализаторы) были подтверждены существенные изменения каталитических параметров в этих системах.

В меньшей степени изучено действие высокочастотной (ВЧ) безэлектродной плазмы, возникающей в индукционном разряде; данная плазма обладает рядом особенностей [5, 6], ее преимуществом является отсутствие загрязнений от электродов. Ранее [7] было найдено, что ВЧ-плазма в водороде более резко изменяет параметры кинетики десорбции водорода с поверхности никеля, это сравнимо с модифицирующим действием плазмы тлеющего разряда в кислороде.

В данной работе изучена кинетика дегидрирования изопропилового спирта на массивных образцах никеля (в форме пеноникеля), которые подвергались предварительной обработке в плазме тлеющего разряда в кислороде и в ВЧ-плазме в водороде.

Цель работы состояла в том, чтобы сопоставить модифицирующие действия обоих типов плазмы в модельной реакции дегидрирования изопропанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализатора использовали массивный никель в форме пеноникеля, характеристики которого приведены в [8]; удельная поверхность использованного образца определялась по низкотемпературной адсорбции азота и составляла 0.3 м²/г. Одинаковые навески образцов (0.3 г) выдерживали в эфире, спирте и после промывки дистиллированной водой высушивали. Образцы помещали в кварцевые ячейки, соединенные с вакуумной установкой, откачивали и восстанавливали в водороде при ≈673 К в течение 40 мин. Образец 1 после восстановления использовали в качестве катализатора без плазмохимических обработок; образец 2 в той же установке без извлечения на воздух после восстановления в водороде обрабатывали в безэлектродной ВЧ-плазме ≈69 МГц в течение 10 мин. Условия обработки описаны в [7], после указанных обработок изучали кинетику дегидрирования изопропанола.

Образец 3 обрабатывали в плазме тлеющего разряда в кислороде в проточном режиме, методика и условия обработки описаны в работе [3], после обработки указанный образец извлекли из установки, в которой проводилась обработка кислородной плазмой, и поместили в ячейку, соединенную с другой вакуумной установкой. После восстановления в водороде изучали кинетику дегидрирования изопропанола на этом образце. Кинетика дегидрирования изопропанола изучалась в статических условиях. Исходное давление изопропилового спирта задавали путем натекания из колбы большого объема (8 и 6 л) через капилляр и вымораживали заданную порцию вещества жидким азотом в отросток.

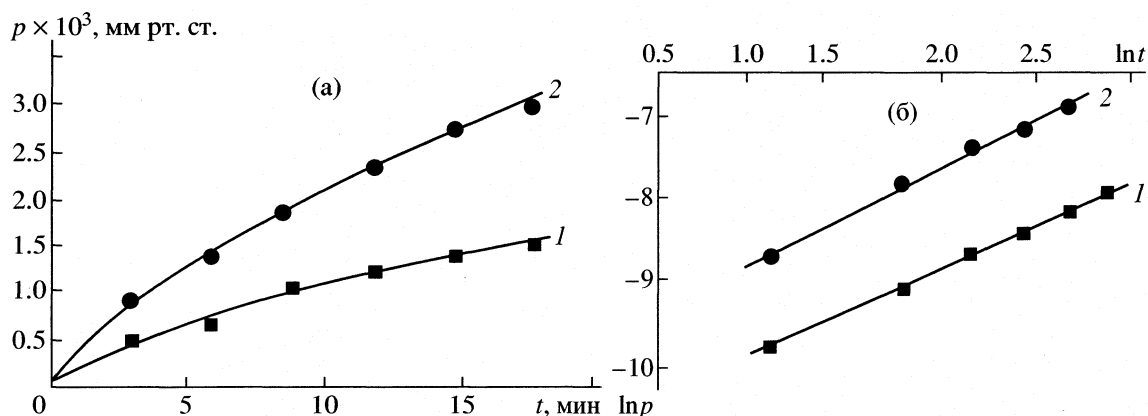


Рис. 1. Зависимости давления водорода от времени (а): 1 – 623, 2 – 629 К; б – те же зависимости в логарифмических координатах.

Начальное давление спирта устанавливали по скорости натекания ($w_{\text{сп}}$) в кнудсеновском режиме

$$w_{\text{сп}} = w_{\text{H}_2} (M_{\text{H}_2} / M_{\text{сп}})^{1/2},$$

где w_{H_2} – известная скорость натекания водорода, M_{H_2} и $M_{\text{сп}}$ – молекулярная масса водорода и изопропанола соответственно, начальное давление изопропанола равно

$$p_{\text{сп}} = w_{\text{сп}} t,$$

где t – время натекания.

Порядок проведения кинетического опыта состоял в следующем. При заданной температуре реактора (содержащего образец пеноникеля) отсек с веществом быстро размораживали и во время контакта газообразного изопропанола с катализатором в течение 18–20 мин периодически через каждые 1–3 мин реакцию смесь вымораживали жидким азотом и измеряли давление образовавшегося водорода. По зависимости давления водорода от времени измеряли скорость реакции. Опыты проводили в двух вариантах: при постоянной температуре и различных начальных давлениях изопропанола в пределах от 1.3×10^{-2} до 6.8×10^{-2} мм рт.ст., а также при постоянном начальном давлении изопропанола и различных температурах в интервале 570–673 К. Пересчет от давления к числу молекул проводили с учетом тепловой эффузии по методу [9], поскольку датчик давления находился при температуре 295 К, которая отличалась от температуры реактора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительные опыты с пеноникелем проводили в интервале 500–670 К в проточном режиме с использованием хроматографа (ЛХМ-8МД), которые показали, что продуктами реакции являются ацетон и водород, а также небольшое коли-

чество пропана, образующегося за счет крекинга при высокой температуре. Вода не была обнаружена, что согласуется с результатами [10]. Это дало основание исследовать кинетику реакции в вакуумных условиях по скорости образования водорода.

Реакцию дегидрирования изопропанола изучали в интервале 570–673 К при различных начальных давлениях спирта в интервале от 1.3×10^{-2} до 6.8×10^{-2} мм рт.ст. (глубина превращения изопропанола не превышала $\approx 22\%$).

На рис. 1а в качестве примера показаны кинетические кривые при 623 и 629 К (начальное давление изопропанола 1.6×10^{-2} мм рт.ст.) в виде зависимости давления водорода от времени реакции.

Для определения скорости реакции кинетические кривые обрабатывали с помощью эмпирического уравнения

$$p = at^n, \quad (1)$$

где a и n – постоянные, которые определяются из линейной формы (1) в координатах $\ln p_{\text{H}_2} - \ln t$ (рис. 1б).

После дифференцирования (1) по времени получено выражение для скорости

$$w = dp_{\text{H}_2} / dt = ant^{n-1} \quad (2)$$

реакции в различные моменты времени t . Для скорости, соответствующей одной минуте от начала реакции, получаем

$$w_1 = an. \quad (1)$$

На рис. 2 показана зависимость скорости w_1 от начального давления изопропанола (прямая 1) при 623 К. Поскольку точка Кюри никеля (T_C) соответствует 634 К, то это означает, что в ферромагнитном состоянии металла порядок реакции первый. При 673 К скорость реакции практически не зависит от давления спирта, т.е. в парамагнит-

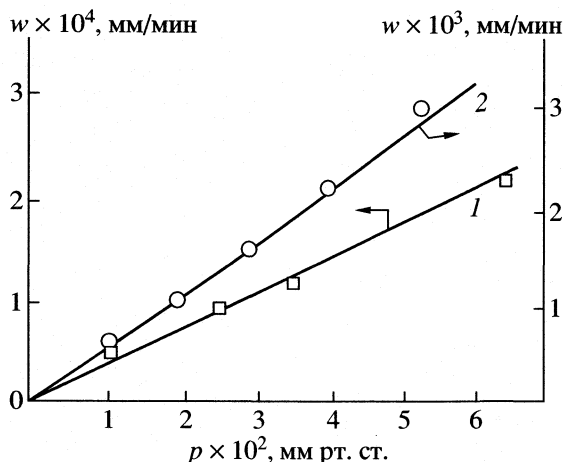


Рис. 2. Зависимости начальной скорости реакции от начального давления изопропанола; 1 – исходное состояние пеноникеля (623 К), 2 – после обработки пеноникеля в ВЧ (H_2)-плазме (629 К).

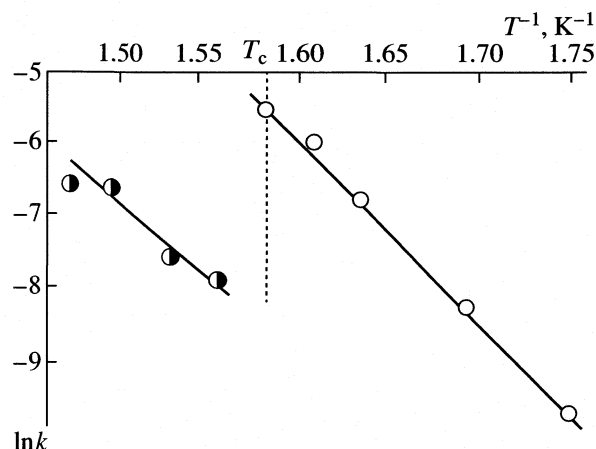


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции от температуры в координатах уравнения Аррениуса (исходное состояние пеноникеля), T_C – температура Кюри.

ном состоянии порядок реакции оказался близким к нулевому.

На рис. 3 показаны температурные зависимости константы скорости реакции в координатах уравнения Аррениуса. Видно, что в области точки Кюри наблюдается разрыв, в парамагнитном состоянии активность по сравнению с активностью в ферромагнитном состоянии понижена.

Кинетика реакции после обработки никеля плазмой ВЧ в H_2

Из прямой 2 на рис. 2 видно, что после обработки образца в ВЧ – плазме в ферромагнитном состоянии (629 К) сохраняется первый порядок реакции, и существенно увеличиваются значения скоростей реакции. В табл. 1 сопоставлены значения экспериментально определенной энергии активации (E_a) и логарифма предэкспоненты ($\ln k_0$) для исходного образца и для образца обработанного в ВЧ-плазме (H_2).

Из табл. 1 следует, что значение E_a и $\ln k_0$ после обработки в ВЧ-плазме (H_2) изменяются различ-

Таблица 1. Значение E_a (кДж/моль) и $\ln k_0$

Образец	E_a	$\ln k_0$
I (А)	227 ± 5	37 ± 1
(В)	142 ± 15	18.7 ± 2
II (А)	62.1 ± 8	7.5 ± 1.5
(В)	261 ± 10	45.5 ± 2
III (А)	38.5 ± 5	5.1 ± 1

Обозначения: I – исходный образец, II и III – образец, обработанный в ВЧ-плазме (H_2) и плазме O_2 соответственно; А и В – ферро- и парамагнитные состояния.

ным образом в ферромагнитном и парамагнитном состоянии. В случае ферромагнитного состояния энергия активации уменьшается в ~ 4 раза, а $\ln k_0$ – в 5 раз. Это означает, что при низких температурах формируются центры с новой структурой, число которых резко уменьшается при резком одновременном уменьшении экспериментальной энергии активации, следовательно, активность каждого центра существенно увеличивается и как это видно из рис. 2 происходит также значительный рост константы скорости реакции.

Кинетика реакции после обработки Ni в плазме тлеющего разряда в кислороде

После обработки поверхности пеноникеля в плазме тлеющего разряда в кислороде было обнаружено, что выше точки Кюри в парамагнитном состоянии активность образца неустойчива, поэтому кинетические опыты проводились в интервале температур ниже точки Кюри; поскольку, согласно реакции дегидрирования из одного моля изопропанола получается один моль водорода, количество молекул спирта ($N_{сп}$) к моменту времени t можно определить как разность между начальным количеством спирта и числом молекул образовавшегося водорода. В качестве примера на рис. 4 показана зависимость $\ln N_{сп}$ от времени реакции t при 553 и 573 К; наблюдаемая линейная зависимость свидетельствует о том, что реакция протекает по первому порядку. Температурную зависимость константы скорости реакции определяли в интервале от 525 до 625 К; значение экспериментальной энергии активации и логарифма предэкспоненты приведены в табл. 1.

Сравнение этих значений с аналогичными значениями для исходного образца (табл. 1) свиде-

тельствуют о том, что кислородная плазма еще более резко, чем ВЧ-плазма уменьшает значение E_a и $\ln K_0$, т.е. в ферромагнитном состоянии число активных центров уменьшается, а активность каждого центра растет, что в результате приводит к росту константы скорости и, следовательно, росту каталитической активности никеля.

В табл. 2 сопоставлены значения констант скорости в интервале температур 573–633 К для исходного образца и образцов, подвергавшихся плазмохимическим обработкам.

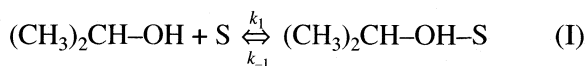
Обработка никеля в ВЧ-плазме (H_2) увеличивает активность в случае ферромагнитного состояния Ni в среднем приблизительно в 3.5 раза, а тлеющий разряд в кислороде приблизительно в 37 раз (табл. 2). Следовательно, ниже точки Кюри активирующая эффективность кислородной плазмы значительно превышает эффективность ВЧ-плазмы.

В парамагнитном состоянии исходного образца никеля его активность снижается, однако обработка в ВЧ-плазме увеличивает скорость реакции. Ниже приведены отношения скоростей w реакции в диапазоне температур выше точки Кюри (исходное давление изопропанола 1.95×10^{-2} мм. рт. ст.) до и после обработки в плазме

T, K	633	643	653	663
$w_{вч}/w_{исх}$	4.5	5.7	5.2	10.4

Из табл. 1 видно, что после обработки образца в ВЧ-плазме (H_2) возрастают значения E_a и $\ln K_0$ в парамагнитном состоянии. Увеличение скорости (см. выше) означает, что в данном случае преобладает рост числа центров новой структуры с более низкой активностью каждого центра.

Таким образом, как в исходном состоянии пеноникеля, так и после его плазмохимических обработок кинетические параметры реакции зависят от магнитного состояния металла. Предположим, по аналогии с реакцией дегидрирования на медном катализаторе (Cu/сибунит) [4], что в состав активного центра входит атом водорода (в условиях наших опытов образец либо предварительно восстанавливается в водороде, либо содержит водород после обработки в ВЧ-плазме). Тогда основными стадиями реакции можно считать равновесную адсорбцию изопропанола на центрах никеля S



и взаимодействие адсорбированного изопропанола с активным центром $S_a(H)$

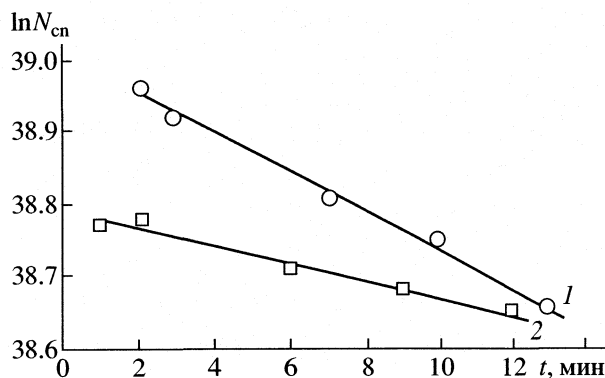
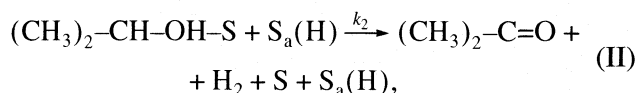


Рис. 4. Зависимости текущего числа молекул изопропанола от времени после обработки пеноникеля плазмой тлеющего разряда в кислороде при 573 К (1) и 553 К (2).

которые приводят к образованию ацетона и водорода.

Применяя метод стационарных концентраций в предположении, что вторая стадия лимитирующая, находим для скорости реакции выражение

$$w = k'_2 K p_{сн} / (1 + K p_{сн}), \quad (4)$$

где $k'_2 = k_2 \theta_H$, ($\theta_H = \text{const}$, означает поверхностную концентрацию атомов H в активных центрах) и

$$K = k_1 / (k_{-1} + k_2). \quad (5)$$

Если $K p_{сн} \ll 1$, то из (4) получается первый порядок реакции

$$w = k'_2 K p_{сн} \quad (6)$$

и нулевой, если $K p_{сн} \gg 1$

$$w = k'_2. \quad (7)$$

Во всех случаях экспериментальная константа скорости включает в себя k'_2 и в случае первого порядка равна $k'_2 K$. Следовательно, наблюдаемые различия ферромагнитных и парамагнитных

Таблица 2. Значения констант скорости для исходного образца (I) и образца, обработанного в плазмах: II – ВЧ-плазма, III – тлеющий разряд в O_2

T, K	k, мин ⁻¹		
	I	II	III
573	6.1×10^{-5}	3.69×10^{-3}	5.61×10^{-2}
593	2.55×10^{-4}	6.0×10^{-3}	6.68×10^{-2}
613	1.32×10^{-3}	9.11×10^{-3}	–
623	2.9×10^{-3}	7.0×10^{-2}	9.26×10^{-2}
633	4.24×10^{-3}	1.16×10^{-2}	4.93×10^{-2}

состояний металла в отношении изучаемой реакции проявляются в значениях этих констант.

Указанные различия связаны с тем, что намагниченность зависит от обменных взаимодействий между системами s - и d -электронов, что в свою очередь определяет уменьшение работы выхода электрона Φ [11]

$$\Phi = W - \varepsilon_F(1 + \delta_1 y^2), \quad (8)$$

где W – глубина потенциальной ямы, ε_F – энергия уровня Ферми, $y = M/M_\infty$ – относительная намагниченность, δ_1 – известная функция параметров обменных взаимодействий.

Поскольку $y > 0$, в ферромагнитном состоянии никеля работа выхода электрона понижена по сравнению с парамагнитным состоянием. Это обстоятельство определяет различия способности электронной плотности на поверхности металла к смещению в направлении молекул адсорбата, что может проявиться в изменении энергии связи реагентов с поверхностью (теплот адсорбции) и энергии активации. Экспериментальную константу скорости для одной из температур ниже T_c можно записать в виде

$$\begin{aligned} k_{\text{экср}} &= k_{\text{экср}}^\circ \exp[-E_{\text{экср}}/RT] = \\ &= k_2' k_0 \exp\{(E^\Phi - Q^\Phi)/RT\}, \end{aligned} \quad (9)$$

где E^Φ – энергия активации для ферромагнитного состояния, Q^Φ – теплота адсорбции на центрах S .

Большое числовое значение $E_{\text{экср}}^\Phi = E^\Phi - Q^\Phi$ для исходного образца до его обработок в плазмах (табл. 1) означает, что Q^Φ мала, поэтому в поле адсорбента молекула слабо деформирована, и это способствует увеличению E^Φ . Низкое значение работы выхода электрона в ферромагнитном состоянии, по-видимому, препятствует образованию прочной связи молекул спирта с центрами S^Φ .

После обработки в ВЧ-плазме (H_2) и в еще большей степени в плазме тлеющего разряда в кислороде за счет образования структурных дефектов на поверхности формируются новые малочисленные (низкие значения $\ln k_0$), но очень активные центры с пониженной энергией активации $E_{\text{экср, пл}}^\Phi = E_{\text{пл}}^\Phi - Q_{\text{пл}}^\Phi$: 62.1 кДж/моль в случае ВЧ-плазмы; 38.5 кДж/моль в случае тлеющего разряда в O_2 . Данные изменения можно объяснить увеличением значения $Q_{\text{пл}}^\Phi$ и, следовательно, деформацией адсорбированной молекулы изопропанола, что в свою очередь, снижает величину $E_{\text{пл}}^\Phi$ по сравнению с E^Φ исходного образца. Оба эффекта приводят к уменьшению экспериментальной энергии активации.

Близкий к нулевому порядок реакции для парамагнитного состояния Ni до обработки в плаз-

мах означает, что образуется достаточно прочная связь молекулы изопропанола (рост величины K в (4)), по-видимому, за счет смещения электронов от молекулы адсорбата к металлу. Это в значительной степени деформирует молекулу адсорбированного изопропанола, что приводит к сравнительно низкому значению $E_{\text{экср}}^{\text{пл}} \approx E_{\text{пл}}^{\text{пл}}$, число центров S_n^a невелико, и поэтому значение константы k_2' также невелико (табл. 1)

Обработка в ВЧ-плазме H_2 разрушает центры данного типа и за счет восстановительного действия плазмы увеличивается электронная плотность на поверхности и в приповерхностном слое металла, которая, однако, более прочно удерживается в металле вследствие повышенного значения Φ . Это приводит к слабой связи с адсорбированными молекулами изопропанола, т.е. к уменьшению $Q^{\text{пл}}$ и увеличению $E^{\text{пл}}$, одновременно резко возрастает число активных центров S_n и в результате активность катализатора возрастает (табл. 1 и таблица в тексте).

Таким образом, в интервале 570–673 К активность пенициллы увеличивается после обработки металла плазмой ВЧ в водороде, а в интервале 570–633 К в случае применения плазмы тлеющего разряда в кислороде активность в отношении дегидрирования изопропанола возрастает гораздо более резко.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартыненко Ю.В. // Итоги науки и техники. Физика плазмы. Взаимодействие плазмы с поверхностями твердых тел. 1962. Т. 3. С. 119.
2. Ягодковская Т.В., Лукин В.В. // Журнал физ. химии, 1997. Т. 41. № 6. С. 775.
3. Псху З.В., Ягодковская Т.В., Ягодковский В.Д., // Там же. 2002. Т. 76. № 3. С. 437.
4. Псху З.В., Ряшенцева М.А., Ягодковская Т.В., и др. // Там же. 2003. Т. 77. № 8. С. 1437.
5. Голант В.Е. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1959. Т. 23. С. 952.
6. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. Изд. 2-ое. М. Наука, 1992.
7. Ягодковский В.Д., Псху З.В., Ягодковская Т.В. и др. // Журн. физ. химии. В печати.
8. Девочкин А.Н., Пестряков А.Н., Курина Л.Н., Сахаров А.А. // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 62. № 2. С. 275.
9. Кавтарадзе Н.Н. // Дис. ... канд. хим. наук М.: Институт физической химии АН СССР. 1956.
10. Ряшенцева М.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 11. С. 2381.
11. Вонсовский С.В. Магнетизм. 1971. М.: Наука. С. 1032.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 541.128

**РОДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА SiO₂, TiO₂ И SiO₂-TiO₂
ДЛЯ РИФОРМИНГА МЕТАНА ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА**

© 2005 г. В. К. Юзвяк, В. Игначак

*Институт общей и экологической химии, Технический университет г. Лодзи, Польша**E-mail: wjozwiak@mail.p.lodz.pl*

Поступила в редакцию 15.07.2004 г.

Исследованы поверхностные и каталитические свойства монометаллических родиевых катализаторов в реакции риформинга метана диоксидом углерода. Катализаторы приготовлены методом пропитки, в качестве носителей использованы SiO₂, TiO₂ и SiO₂-TiO₂, полученные золь-гель-методом. Свойства катализаторов исследованы методами хемосорбции H₂, термопрограммированного восстановления, методом рентгенофазового анализа и вторичной ионной масс-спектрометрии. Показано, что родий, нанесенный на SiO₂-TiO₂, проявляет высокую активность в процессе риформинга метана диоксидом углерода; присутствие оксида титана в носителе в значительной степени уменьшает степень зауглероживания поверхности нанесенного родиевого катализатора.

В последнее десятилетие возрос интерес к процессу каталитического риформинга метана диоксидом углерода ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$, $\Delta H^\circ = 261$ кДж/моль) как к наиболее удобному методу получения водорода и монооксида углерода или их смесей, в которых соотношение H₂/CO близко к 1 [1–3]. В литературе существуют общепринятые представления относительно катализаторов, содержащих благородные металлы, которые проявляют как высокую активность, так и низкую степень зауглероживания [4]. В большинстве случаев родиевые катализаторы наиболее эффективны в процессе риформинга метана диоксидом углерода, однако, их каталитическая активность сильно зависит от природы носителя. Хотя Rh-катализаторы хорошо изучены на таких носителях как CeO₂ [5, 6], La₂O₃ [7], ZrO₂ [8], Al₂O₃ [9, 10], свойства родиевых катализаторов на бинарных оксидных носителях, таких как SiO₂-TiO₂, мало исследованы и не были протестированы в реакции риформинга CH₄ диоксидом углерода.

Поверхности двухкомпонентных систем имеют необычный состав и свойства, которые существенно отличаются от свойств однокомпонентной системы. Существование специфических соединений на границе раздела смешанных оксидных носителей, в свою очередь, влияет на такие свойства как адсорбция, окисление и восстановление, а также на каталитические свойства. Развитая пористая структура, высокая удельная поверхность и термическая стабильность при относительно высоких температурах являются важными характеристиками оксида кремния, приготовленного золь-гель-методом, и он был рекомендован в качестве подходящего носителя для нанесенных металлических катализаторов риформинга метана диоксидом углерода [11, 12]. Поверхность оксида

кремния, модифицированного алкоксидом титана, имеет низкую концентрацию гидроксильных групп, что может препятствовать образованию нежелательных углеродных отложений в процессе риформинга.

В настоящей работе исследованы физико-химические свойства Rh-катализаторов, в которых в качестве носителей были оксид кремния, оксид титана и SiO₂-TiO₂, приготовленные золь-гель-методом. Определена общая конверсия CO₂ и CH₄ на этих катализаторах и полученные результаты сравнены со свойствами родиевых катализаторов, нанесенных на коммерческие носители – SiO₂ и TiO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов. Катализаторы сравнения были приготовлены с использованием следующих носителей: SiO₂ (Aldrich) с удельной поверхностью 271 м²/г и TiO₂ (Degussa, $s_{уд} = 49$ м²/г). Для решения задач, поставленных в настоящей работе, были приготовлены следующие носители: SiO₂ ($s_{уд} = 587$ м²/г), полученный золь-гель-методом с использованием тетраметоксисилана в качестве прекурсора оксида кремния (Fluka manufacture), бинарные системы SiO₂-TiO₂ (5 и 17 мас. % TiO₂), полученные пришивкой изопропилата титана к поверхности SiO₂ [13]. Родиевые катализаторы, содержащие 0,5, 1 и 5 мас. % Rh, были приготовлены пропиткой носителей растворами солей Rh(NO₃)₃ или RhCl₃, с последующей сушкой при 105°C (5 ч). Перед каталитическими измерениями образцы восстанавливались в токе H₂ *in situ* при 500°C.

Таблица 1. Влияние условий предварительной обработки на хемосорбцию водорода на нанесенных Rh-катализаторах

Катализатор	t_b , °C	t_o , °C	V_{H_2} , см ³ /г	D , %	s_K	s_M
5% Rh/SiO ₂	500		0.59	10.84	2.39	47.71
5% Rh/TiO ₂	500		0.23	4.24	0.93	18.64
	300	500	1.10	20.28	4.46	89.28
	500		0.10	1.75	0.39	7.70
1% Rh/SiO ₂	200		0.60	54.83	2.41	241.35
	500		0.53	48.53	2.13	213.61
	200	500	0.34	30.94	1.36	136.57
1%Rh/SiO ₂ -5TiO ₂	200		0.56	51.01	2.25	224.52
	500		0.36	32.85	1.45	144.60
	200	500	0.21	19.02	0.84	83.72
1%Rh/SiO ₂ -17TiO ₂	200		0.31	28.59	1.26	125.85
	500		0.12	11.05	0.49	48.62
	500	500	0.13	11.83	0.52	52.07
	300		0.10	9.14	0.40	40.22

Обозначения: t_b и t_o – температуры восстановления и окисления соответственно, D – дисперсность, s_K и s_M – удельная поверхность катализатора и металла соответственно, м²/г катализатора или металла.

Методы исследования катализаторов. Хемосорбция H₂ проводилась при 35°C в статических условиях на приборе ASAP 2010C (Micromeritics, USA) с катарометром. Перед хемосорбционными измерениями все катализаторы подвергались дегазации и восстановлению *in situ*. Дегазация катализатора (~1 г) проводилась в токе гелия при 500°C в течение 1 ч, восстановление – в токе водорода при 200, 300 или 500°C в течение 1 ч.

Термопрограммированное восстановление (ТПВ) осуществлялось на приборе AMI 1 (Altamira Instruments, USA). В работе использовали смесь газов (5% H₂ и 95% Ar) со скоростью $W/F = 1.11 \times 10^{-5}$ г ч см⁻³, линейный нагрев осуществлялся со скоростью 20 К/мин. Катализаторы были предварительно окислены при 500, 700 и 900°C, после цикла ТПВ образцы были повторно окислены при тех же температурах (500, 700 и 900°C соответственно).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился на дифрактометре Siemens D-5000 (Siemens, Germany) с использованием CuK α -излучения. Скорость сканирования составляла 0.03°/10 с для значений 2θ в интервале 2–80°.

Каталитические измерения. Обычно ~100 мг катализатора помещалось в трубчатый кварцевый реактор, температура ячейки измерялась термпарой. Перед каталитическими измерениями образцы прокаливались в токе O₂ при 500°C в течение 3 ч и затем восстанавливались *in situ* в H₂ при 500°C в течение 1 ч. Все каталитические опыты проводились при атмосферном давлении с эквивалентной стехиометрической смесью CO₂ и

CH₄ (по 50% каждого газа) и скорости подачи газа 50 см³/мин ($W/F = 3.33 \times 10^{-5}$ г ч см⁻³) в температурном интервале от 300 до 900°C с интервалом в 50 К. Оценка стабильности катализатора производилась после его работы в течение 24 ч при 800°C. Продукты реакции анализировались в режиме on-line на газовом хроматографе (Varian 3300), оснащенный колонкой с наполнителем STR 1 и катарометром или квадрупольным масс-спектрометром (MS-1000, Dycor).

Исследование свойств углеродных отложений. Изучение свойств и оценка общего количества углеродных отложений, образовавшихся на поверхности образцов в ходе каталитического эксперимента (риформинга CH₄ диоксидом углерода в течение 24 ч при 800°C) проводились методом термического анализа (ТГ-ДТА-МС), а также с помощью анализатора углерода (ТОС 5000, Shimadzu).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеристика катализаторов. В табл. 1 представлены значения дисперсности родия на поверхности носителей, рассчитанные на основе данных по хемосорбции водорода ($H/Me_s = 1$). Перед проведением хемосорбционных измерений катализаторы восстанавливались в токе водорода 1 ч при 200 (или 300) и 500°C. В некоторых случаях проводилось предварительное окисление катализаторов при 500°C. Анализ результатов, приведенных в табл. 1, позволяет сделать вывод, что дисперсность родия на поверхности SiO₂ существ-

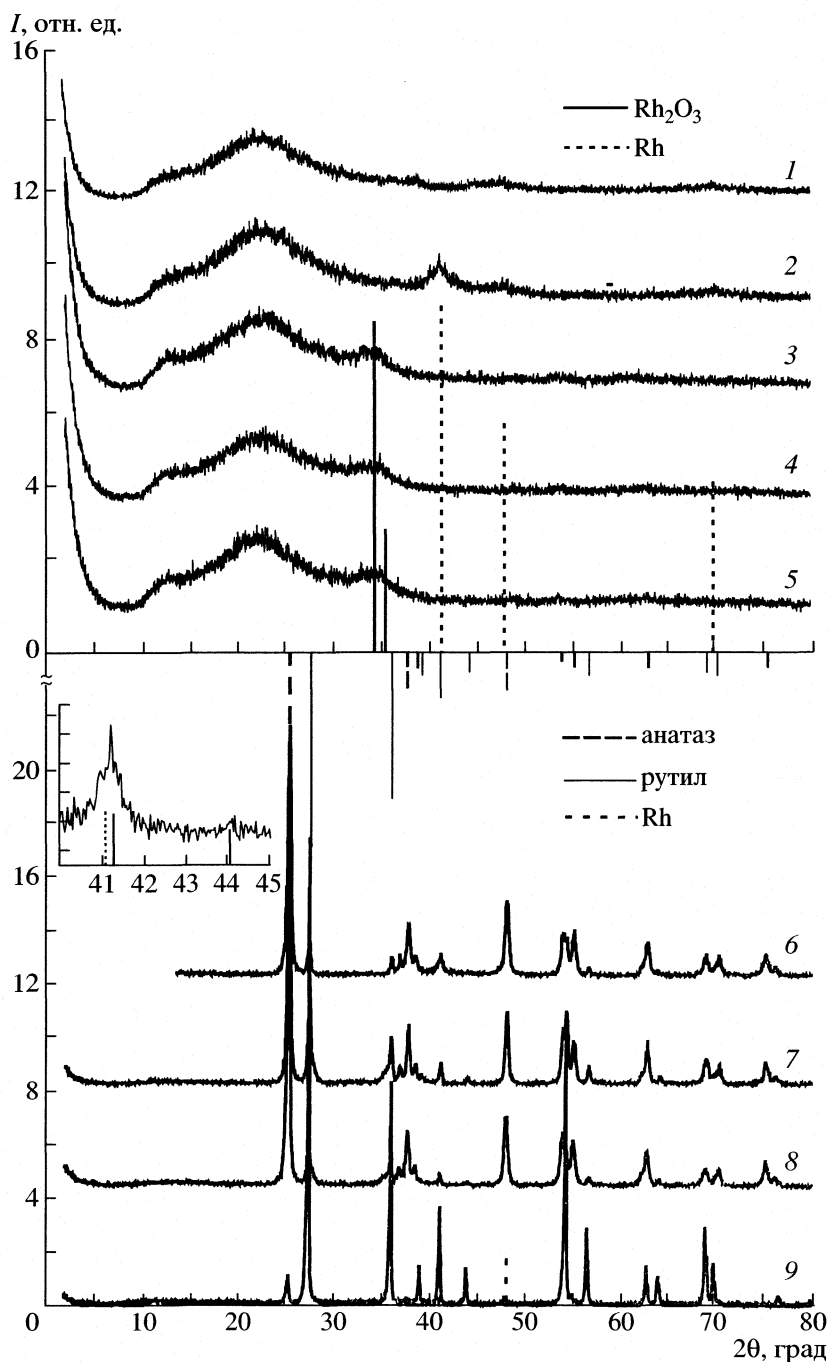


Рис. 1. Рентгенограммы образцов 1% $\text{Rh/SiO}_2\text{-17TiO}_2$ (1), 5% Rh/SiO_2 (2–5) и 5% Rh/TiO_2 (6–9). Влияние восстановления в токе H_2 в течение 1 ч при 500°C (1, 2, 6) и окисления в O_2 в течение 1 ч при 500 (3, 7), 700 (4, 8) и 900°C (6, 9). Вставка относится к кривой 6.

венно выше, чем на чистом оксиде титана или носителе, содержащим максимальное количество TiO_2 (17%). Следует учесть, что при проведении расчетов трудно оценить точно вклад в хемосорбцию H_2 такого явления, как сильное взаимодействие металл–носитель (SMSI), а также влияние процесса спекания родия, которые могут протекать одновременно, особенно когда одним из компонентов носителя является оксид титана.

На рис. 1 представлены данные рентгенофазового анализа, отражающие влияние восстановления в токе водорода (1 ч, 500°C) и окисления в токе O_2 (1 ч, 500, 700 и 900°C) для катализаторов 5% Rh/SiO_2 (кривые 2–5), 5% Rh/TiO_2 (кривые 6–9), а также для 1% $\text{Rh/SiO}_2\text{-17TiO}_2$ (кривая 1) на фазовый состав перечисленных образцов. Кривые 1, 2 и 6 относятся к восстановленным катализаторам, тогда как кривые 3–5 и 7–9 были получены после

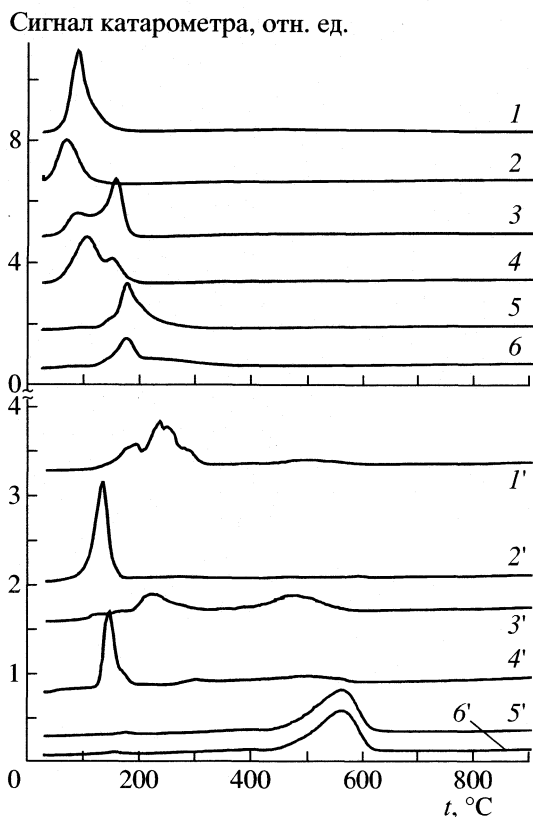


Рис. 2. ТПВ-кривые катализаторов 5% Rh/SiO₂ (1–6) и 5% Rh/TiO₂ (1'–6'). Влияние окисления (1, 3, 5 и 1', 3', 5') и повторного окисления (2, 4, 6 и 2', 4', 6') в токе O₂ в течение 1 ч при 500, 700 и 900°C.

окисления образцов. Для образца 5% Rh/SiO₂ четко видны фазы кристаллического Rh и Rh₂O₃, однако, в случае образца 5% Rh/TiO₂ есть сомнения относительно существования фазы металлического родия и его оксида (вставка на рис. 1). Широкие линии на кривых РФА, характерные для кристаллографических плоскостей Rh(111) и Rh(200) свидетельствуют о наличии на поверхности оксида кремния мелких кристаллов родия (6–8 нм). Для катализатора с низким содержанием металла (1% Rh/SiO₂–17TiO₂), степень дисперсности родия в котором такая же (~10%), что и для катализатора 5% Rh/SiO₂ (см. табл. 1), фазы металлического родия и его оксида на рентгенограммах не идентифицируются. Если сравнивать кривые 8 и 9, то очевиден фазовый переход анатаза в рутил после окисления катализатора при 900°C.

На рис. 2 показано влияние температуры окисления и повторного окисления при 500, 700 и 900°C на характер кривых ТПВ для образцов 5% Rh/SiO₂ и 5% Rh/TiO₂. Сравнение ТПВ-кривых окисленных образцов указывает на существенные различия в способности оксида родия, нанесенного на SiO₂ и TiO₂, к восстановлению. После окислительной обработки (500°C) восстановле-

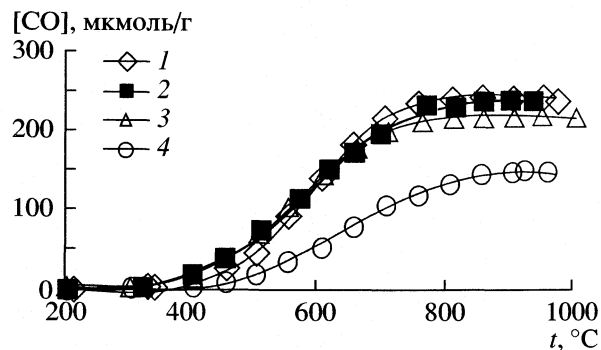


Рис. 3. Влияние температуры реакции на выход CO в процессе риформинга метана диоксидом углерода на нанесенных Rh-катализаторах. Носители: 1 – SiO₂, 2 – SiO₂ – 5 TiO₂, 3 – SiO₂ – 17 TiO₂, 4 – TiO₂.

ние Rh₂O₃ на оксиде кремния происходит в интервале 25–150°C, в то время как на TiO₂ – в интервале 150–300°C. Окисление при более высоких температурах (700 и 900°C) приводит к бимодальному распределению частиц оксида родия по размерам, и можно предвидеть существование как мелких, так и крупных частиц, которые затем в процессе спекания образуют крупные кристаллиты оксида родия на поверхности SiO₂. В случае катализатора на TiO₂ высокотемпературное окисление приводит к образованию фазы оксида родия, взаимодействующего с оксидом титана, который может быть восстановлен при более высоких температурах (450–650°C), чем оксид родия на поверхности SiO₂. Повторное окисление катализатора Rh/TiO₂ при 700 и 900°C приводит к еще более глубоким изменениям восстановительной способности оксида родия. Фактически фаза Rh₂O₃ частично исчезает, и при 900°C образуется бинарный оксид RhTiO_x, который еще труднее поддается восстановлению.

Испытания катализаторов и зауглероживание их поверхности. На рис. 3 показано влияние температуры на выход CO в реакции риформинга метана диоксидом углерода на Rh-катализаторах. Реакции начинаются при 300°C, и их скорость растет монотонно вплоть до 800°C, когда достигается максимальный выход CO, что соответствует значениям конверсии CO₂ выше 95%. Кривые зависимости выхода CO от температуры для катализаторов Rh/SiO₂ и 5% Rh/SiO₂ – 5TiO₂ практически идентичны, и эти протестированные образцы можно отнести к очень активным катализаторам. Активность Rh-катализаторов с большим содержанием TiO₂ (Rh/SiO₂–17TiO₂) и Rh/TiO₂ оказалась намного ниже (рис. 3).

В табл. 2 представлены данные о дисперсности родия, значения конверсии метана и CO₂, каталитическая активность при 500 и 800°C и величина отношения CO/H₂. Высокая селективность по CO и относительно низкая селективность по водороду может быть связана с реакцией: CO₂ + H₂ →

Таблица 2. Характеристики нанесенных Rh-катализаторов в реакции риформинга CH₄ диоксидом углерода

Катализатор	D, %	α_1		α_2		W ₁	W ₂	CO/H ₂	E _{CO}	C, %
		CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂					
1%Rh/SiO ₂	54.8	11.2	15.9	94.7	97.1	46.2	241.0	1.12	82.8	1.3
1%Rh/SiO ₂ -5TiO ₂	51.0	18.8	26.1	89.9	95.6	70.0	233.9	1.10	73.2	0.76
1%Rh/SiO ₂ -17TiO ₂	28.6	18.2	25.5	93.3	96.7	64.5	203.2	1.20	71.1	0.41
0.5%Rh/TiO ₂	20.3	8.4	12.1	68.3	74.5	26.9	139.6	1.15	78.4	0.30

Обозначения: α_1 и α_2 – конверсия при 500 и 800°C соответственно, %; W₁ и W₂ – скорость образования CO при 500 и 800°C, мкмоль/(г с); E_{CO} – энергия активации, кДж/моль; C – общее количество углеродных отложений после 24 ч реакции при 800°C.

→ CO + H₂O, что отражается на значении H₂/CO (<1). Кажущиеся энергии активации образования CO составляют 71–83 кДж/моль в интервале 350–550°C (табл. 2), что, вероятно, указывает на один и тот же механизм риформинга метана диоксидом углерода. Образование воды начинается при повышенных температурах (~500°C), что можно наблюдать по результатам масс-спектрометрии исходных веществ (CO₂ и CH₄), конечных продуктов (CO и H₂) и побочного продукта (H₂O) в сухом риформинге метана для катализатора 1% Rh/SiO₂-17TiO₂ (рис. 4).

В табл. 3 приведены значения каталитической активности (начальная и конечная), степень дезактивации и общее содержание углерода на поверхности катализаторов, отработанных в течение 24 ч при 800°C. Самая высокая потеря активности (~60%) наблюдается для Rh-катализатора на основе коммерческого силикагеля. Катализаторы на основе SiO₂, полученного золь-гель-методом, на оксиде титана и SiO₂-TiO₂ более устойчивы к дезактивации. Нет определенной зависимости между процессом зауглероживания поверхности в ходе каталитической реакции и степенью дезактивации катализатора. Значительные количества сажи (~8.5%) образуются на катализаторе 5% Rh/TiO₂ (коммерческий TiO₂), однако степень дезактивации этого образца составляет только 2.2%. Наименьшее количество углеродных отложений наблюдается на катализаторах Rh/SiO₂-17TiO₂. Микрофотографии (растровая электронная микроскопия) этих образцов показывают, что углеродные отложения возникают в виде волокнистых структур. Яркие пятна в этих структурах указывают на положение кристаллов металла в нановолокнах.

На рис. 5 представлены спектры TOF-SIMS для катализатора 1% Rh/SiO₂-17TiO₂ после его окисления в O₂ (1 ч, 500°C). Все спектры показывают присутствие на поверхности фрагментарных ионов, образовавшихся из оксида кремния (таких как Si, SiO, SiOH, SiO₃H, SiO₃H₃) и оксида титана (Ti, TiO, TiOH, TiO₂H, TiO₂H₃). Ряд фрагментов может образоваться из межфазных (SiO₂-TiO₂) областей поверхности: SiTiO, SiO₂Ti, SiOTiOH. По

верхностные группы состава RhOSi и RhOTi не обнаружены, что подтверждает отсутствие на поверхности комплексов состава RhSiO_x и RhTiO_x после окисления катализаторов при 500°C.

Таким образом, родиевые катализаторы на основе оксидов кремния и титана проявляют высокую активность в реакции CH₄ + CO₂. Активности катализаторов в зависимости от носителя изменяются следующим образом: Rh//SiO₂ ≈ Rh/SiO₂-5TiO₂ > Rh/SiO₂-17TiO₂ > Rh/TiO₂. Наличие TiO₂ в носителе уменьшает количество углеродных отложений. По степени зауглероживания катализаторы

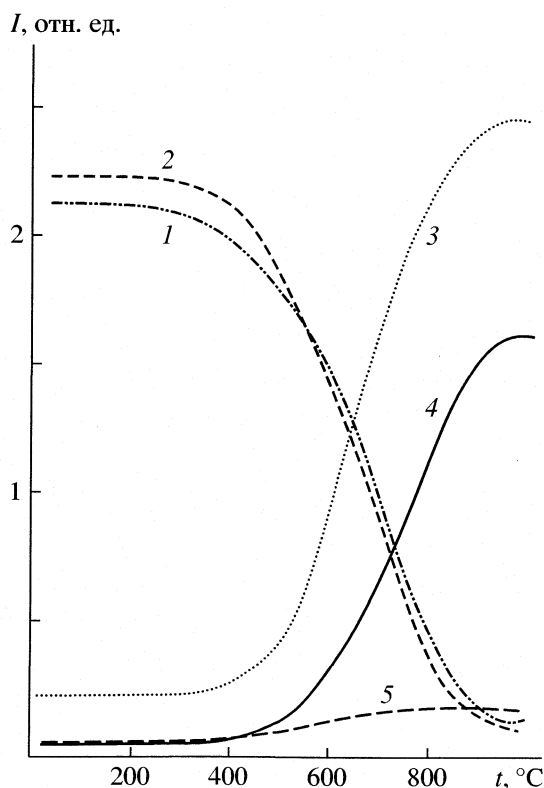


Рис. 4. Термопрограммированная масс-спектрометрия реагентов (1 – CH₄; 2 – CO₂) и продуктов (3 – CO, 4 – H₂, 5 – H₂O) в процессе риформинга метана диоксидом углерода на катализаторе 1% Rh/SiO₂-17TiO₂.

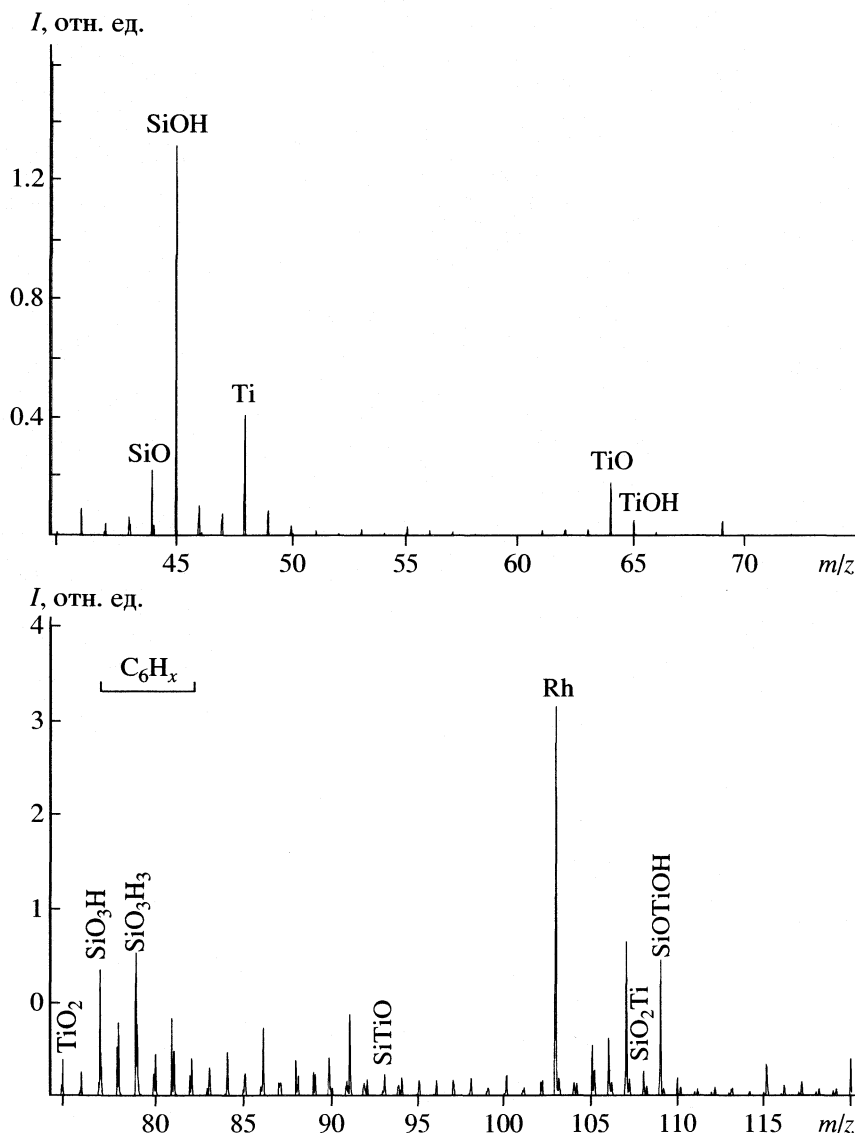


Рис. 5. Спектры TOF-SIMS для образца 1% Rh/SiO₂-17TiO₂, окисленного в токе O₂ при 500°C в течение 1 ч.

можно расположить в такой последовательности: Rh/SiO₂ > Rh/SiO₂-5TiO₂ > Rh/SiO₂-17TiO₂ > Rh/TiO₂.

Таблица 3. Потери в активности (Δ) и степень зауглероживания нанесенных Rh-катализаторов в процессе риформинга CH₄ диоксидом углерода

Катализатор	a_0	a_1	Δ , %	Σ , %
0.5% Rh/SiO ₂	71.1	25.9	63.6	0.54
5% Rh/SiO ₂	159.3	35.5	77.7	0.95
1% Rh/TiO ₂	91.9	82.7	10.1	0.30
5% Rh/TiO ₂	220.1	215.2	2.2	8.5
1% Rh/SiO ₂	224.9	226.6	0	1.5
1% Rh/SiO ₂ -5TiO ₂	225.3	226.8	0	0.76
1% Rh/SiO ₂ -17TiO ₂	228	222.5	2.4	0.41

Обозначения: a_0 и a_1 – начальная активность при 800°C и после 24 ч при 800°C, мкмоль CO/(г с); Σ – общее количество углерода после 24 ч при 800°C.

Образовавшийся при восстановлении катализатора TiO_x декорирует поверхность металлической частицы, что приводит к разрушению геометрически больших ансамблей атомов металла, которые необходимы для отложения сажи. Кажущиеся энергии активации для образования CO, рассчитанные для температурного интервала 350–550°C, примерно одинаковы и составляют 71–83 кДж/моль. Дисперсность родия уменьшается в следующем ряду: Rh/SiO₂ > Rh/SiO₂-5TiO₂ > Rh/SiO₂-17TiO₂ > Rh/TiO₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке Научно-исследовательского совета Польши (грант KBN № 4 T09B 146 25).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bradford M., Vannice M. // Catal. Rev-Sci. Eng. 1999. V. 41. P. 1.

2. Lewicki A., Paryjczak T., Józwiak W.K. et al. // *Wiad. Chem.* 2002. V. 56. P. 279.
3. Seshan K., Lercher J.A. // Challenges in CH₄ + CO₂ Reforming, International Symposium on CO₂, Hemavan, 20–24 September 1993, Sweden. Cambridge: Roy. Soc. Chem. 1994. P. 16.
4. Rostrup-Nielsen J.R., Hansen J.H.B. // *J. Catal.* 1993. V. 144. P. 38.
5. Inui T. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1993. V. 77. P. 17.
6. Inui T., Saigo K., Fujii Y. et al. // *Catal. Today.* 1995. V. 26. P. 295.
7. Irusta S., Cornaglia L.M., Lombardo E.A. // *J. Catal.* 2002. V. 210. P. 7.
8. Irusta S., Cornaglia L.M., Lombardo E.A. // *Ibid.* 2002. V. 210. P. 263.
9. Nowosielska M., Józwiak W.K., Rynkowski J.M. // *Przem. Chem.* 2003 V. 82. P. 744.
10. Leclercq G., Pietrzyk S., Gengembre L. et al. // *Appl. Catal.* 1986. V. 27. P. 299.
11. Livagen J. // *Catal. Today.* 1998. V. 41. P. 3.
12. Ignaczak W., Józwiak K.W., Kaźmierczak A. et al. // *Pol. J. Chem. Techn.* 2003. V. 5 (3). P. 35.
13. Kijeński J., Gliński M., Jeleń T. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1997. V. 60. P. 33.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ Zr/Ti НА СВОЙСТВА
БИНАРНЫХ ОКСИДОВ ZrO₂/TiO₂

© 2005 г. А. Рупперт, Т. Парыйчак, Я. Горальский

Институт общей и экологической химии, Технический университет г. Лодзи, Польша

E-mail : aruppert@mail. P. lodz.pl

Поступила в редакцию 15.07.2004 г.

Методом пропитки приготовлены бинарные системы ZrO₂/TiO₂ с различными отношениями Zr/Ti (по массе): 1 : 9, 2 : 8, 3 : 7 и 4 : 6. Физико-химические свойства образцов, прокаленных при различных температурах, исследованы методами термопрограммированного восстановления и окисления, адсорбции, рентгенофазового анализа и время-пролетной масс-спектрометрии вторичных ионов. Установлено, что прокаливание при 700°C и выше приводит к образованию кристаллической фазы ZrTiO₄, существование которой подтверждается результатами рентгеновского анализа, время-пролетной масс-спектрометрии вторичных ионов и методом адсорбции. Показано, что характер кривых термопрограммированного восстановления бинарных оксидов сильно зависит от соотношения Zr/Ti и температуры прокаливания.

Оксиды циркония и титана широко используются в качестве катализаторов и как подложки для катализаторов в различных гетерогенных процессах, таких как изомеризация бутена [1], гидролиз сероуглерода [2] и селективное восстановление α,β -ненасыщенных альдегидов [3, 4]. В последнем случае важную роль играют для селективной гидрогенизации связи С=О льюисовская кислотность поверхности частично восстановленного оксида титана или циркония и их сильное взаимодействие с нанесенным металлом [5].

Необходимые свойства оксидов циркония и титана могут быть достигнуты за счет их комбинирования (смешения). В последнее время бинарные оксиды ZrO₂-TiO₂ находят широкое применение как катализаторы в реакциях дегидрогенизации алканов [6], гидрогенизации карбоновых кислот до спиртов [7], в фотокатализе [8, 9] и как подложки для катализаторов синтеза изобутилальдегида из смеси метанола и этанола [10], изопропилирования бензола [11], восстановления NO_x [12, 13], риформинга гексана [14].

Удельные поверхности ($s_{уд}$) смешанных оксидов ZrO₂-TiO₂, прокаленных при низких температурах, выше чем для соответствующих чистых оксидов [15]. Поверхность бинарных систем обладает кислотными свойствами, превышающими кислотность поверхности чистого оксида циркония или титана [16]. Авторы [17] предполагают, что высокая кислотность поверхности может быть связана с асимметричностью зарядового распределения связи Zr-O-Ti.

Синтез бинарных систем чаще всего осуществляется методами соосаждения с использованием соответствующих прекурсоров ZrO₂ и TiO₂ и мо-

чевины [18, 19] или гидроксида аммония [11, 20]. В [4] был использован метод пропитки для получения монослоя ZrO₂ на TiO₂. Этот образец использовали в качестве носителя для приготовления высокоселективного платинового катализатора гидрогенизации α,β -ненасыщенных альдегидов. Возникающие в результате синтеза оксид-оксидные взаимодействия могут способствовать улучшению каталитических свойств системы, несмотря на уменьшение величины удельной поверхности.

В настоящей работе методом пропитки были приготовлены бинарные оксиды ZrO₂/TiO₂ с различным соотношением оксида циркония и оксида титана. Физико-химические свойства образцов исследовались методами термопрограммированного восстановления (ТПВ) и окисления (ТПО), рентгенофазового анализа (РФА) и методом время-пролетной масс-спектрометрии вторичных ионов временного разрешения (TOF-SIMS). Измерения удельной поверхности ($s_{уд}$) проводились по методу БЭТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление бинарных оксидов. Бинарные оксиды ZrO₂/TiO₂ с различными отношениями (по массе): 1 : 9, 2 : 8, 3 : 7 и 4 : 6 были приготовлены пропиткой TiO₂ (Degussa P25, 50 м²/г) соответствующим количеством гидрата цирконилнитрата ZrO(NO₃)₂ · 6H₂O (Aldrich Chem.Co), растворенного в деионизированной воде в течение 48 ч при комнатной температуре. Полученные продукты сушили 8 ч при 120°C. Образцы затем прокаливали при 500°C. Бинарные оксиды обозначены как ZT19, ZT28, ZT37 и ZT46, в соответствии с соотно-

шениями оксидов ZrO₂/TiO₂ в их составе (1 : 9, 2 : 8, 3 : 7 и 4 : 6).

Термопрограммированное восстановление (ТПВ) и окисление (ТПО) проводили на приборе АМ11 (Altamira Instruments, USA), оснащенный ката-рометром. В экспериментах использовали смесь газов (5 об. % Н₂ и 95 об. % Ar или 2 об. % О₂ и 98 об. % Ar) при скоростях $W/F = 1.11 \times 10^{-5}$ г ч см⁻³ и нагревании с линейной скоростью 20 К/мин.

Все измерения проводили в окислительно-восстановительных циклах с температурами 400°C/900°C, 500°C/900°C и 900°C/900°C, следующих один за другим.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре D500 (Siemens, Германия) для анализа поликристаллических образцов. Использовали излучение CuK_α (0.151418 нм), скорость сканирования 0.03 Å/10 с для углов 2θ от 2 до 80 град.

Время-пролетная масс-спектрометрия вторичных ионов временного разрешения (TOF-SIMS). Измерения проводили на приборе TOF-SIMS 1V (TOF-SIMS GmbH instrument), оснащенный импульсным источником (25 кВ) первичных ионов (⁶⁹Ga⁺) и время-пролетным масс-анализатором высокого разрешения. В ходе анализа поверхность образца площадью 40 мкм × 40 мкм облучали импульсами ионов (25 кэВ) с частотой 10 кГц и средней силой тока 2.5 пкА. Время анализа составило 20 с, что соответствует плотности ионов 2 × 10¹³ ионов/см². Вторичные ионы, вылетающие с поверхности при облучении, разделялись по массам, и проводился их подсчет время-пролетным анализатором.

Измерения удельных поверхностей по методу БЭТ проводили на сорбтометре (Carlo Erba) по низкотемпературной адсорбции азота.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измерения удельной поверхности. В таблице приведены значения удельной поверхности для всех образцов. Несмотря на то, что бинарные оксиды приготовлены пропиткой оксида титана прекурсором оксида циркония, а не соосаждением, все бинарные системы имеют достаточно высокие удельные поверхности по сравнению с чистыми оксидами циркония и титана (29 и 48 м²/г соответственно после прокаливания при 200°C). Согласно [15, 20], системы ZrO₂-TiO₂, полученные соосаждением, имеют максимальные поверхности ($s_{уд}$) при соотношении оксидов, близком к эквимолярному. В настоящей работе бинарные оксиды приготовлены пропиткой TiO₂, поэтому их удельная поверхность зависит не только от количественного соотношения оксидов, но и от поверхностных свойств оксида циркония, полученного из прекурсора. Поэтому сильного отличия между значениями $s_{уд}$ образцов ZT19, ZT28, ZT37

Удельная поверхность ($s_{уд}$, м²/г) бинарных оксидов ZrO₂/TiO₂, прокаленных при различных температурах

t , °C	TiO ₂	ZT19	ZT28	ZT37	ZT46
200	48	–	–	60	61
300	45	–	–	60	–
400	–	–	–	57	–
500	31	48	52	52	53
600	11	46	45	45	52
700	9	30	28	29	29

и ZT46, прокаленных при одинаковой температуре, не наблюдается. Во многих случаях имеется лишь слабая тенденция к увеличению поверхности с увеличением содержания оксида циркония.

Во всех бинарных системах увеличение температуры прокаливания вплоть до 600°C приводит к небольшому снижению $s_{уд}$. Поверхность таких оксидов, по-видимому, стабилизируется за счет образования Zr–O–Ti-систем. Однако прокаливание при 700°C и выше вызывает резкое уменьшение $s_{уд}$ (например, 45 и 28 м²/г для образца ZT28, прокаленного при 600 и 700°C соответственно). Это указывает на рост размеров кристаллов ZrTiO₄ при увеличении температуры отжига, что подтверждается рентгеновскими исследованиями бинарных оксидов и литературными данными [11, 18, 20].

Термопрограммированное восстановление. Первое термопрограммированное восстановление (рис. 1), проведенное непосредственно после прокаливания при 400°C, дает легко различимые и идентифицируемые пики. ТПВ-кривая чистого ZrO₂ (рис. 1, кривая 1) имеет отчетливый пик, отвечающий его восстановлению с максимумом при 600°C и незначительный пик при 720°C. Эти эф-

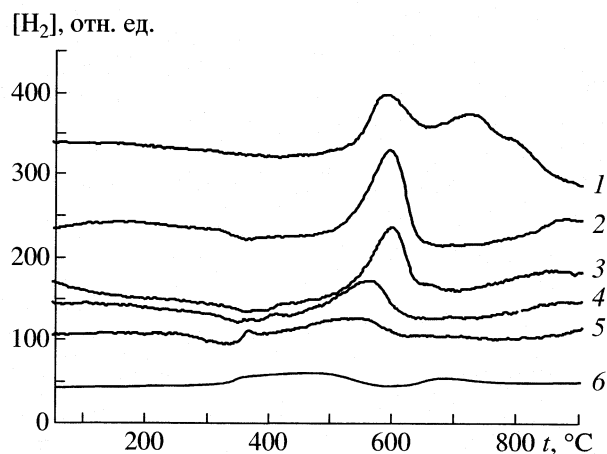


Рис. 1. Кривые ТПВ бинарных оксидов с различным содержанием ZrO₂ на поверхности TiO₂; 1 – ZrO₂, 2 – ZT46, 3 – ZT37, 4 – ZT28, 5 – ZT19, 6 – TiO₂.

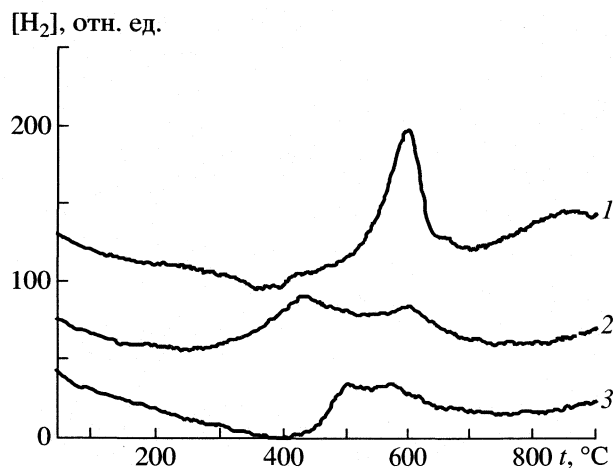


Рис. 2. Влияние температуры повторного прокаливания образца ZT37 на характер кривой ТПВ, температура восстановления 900°C , температура отжига: 1 – 400°C , 2 – 500°C , 3 – 900°C .

факты могут быть отнесены, скорее всего, к восстановлению соответственно поверхностного и объемного оксида ZrO_2 до ZrO_x . Идентичный пик при 600°C наблюдается для образцов ZT46 и ZT37, что указывает на способность ZrO_2 в этой системе к восстановлению. Отсутствие пика при 720°C может означать, что в образцах отсутствует объемный ZrO_2 . Это позволяет предположить, что оксид циркония находится на поверхности TiO_2 в виде тонкого слоя.

Для образца ZT28 и особенно для ZT19 (кривые 4 и 5) интенсивности пиков, связанных с восстановлением ZrO_2 , уменьшаются, и пики становятся широкими. Кроме того, максимумы этих пиков смещаются в область более низких температур (580 и 560°C соответственно). Очевидно, что содержание оксида циркония на поверхности уменьшается с ростом содержания TiO_2 , вследствие чего поверхность оксида титана неполностью покрыта ZrO_2 , возможна также миграция частиц TiO_2 к поверхности или имеют место оба эффекта. Вероятно, TiO_2 облегчает взаимодействие решеточного кислорода с водородом и усиливает способность ZrO_2 к восстановлению, что приводит к небольшому понижению температуры восстановления.

Бинарный оксид с максимальным содержанием оксида циркония ZT46 (рис. 1, кривая 2) дает только один пик, о котором упоминалось выше (при 600°C). С уменьшением содержания ZrO_2 появляется другой пик. Так, для образцов ZT28 и ZT37 он проявляется в виде незначительного плеча к основному пику при 410 и 420°C соответственно. Для образца ZT19 наблюдается более четко различимый пик при 380°C . Его возникновение можно также связать с низким содержанием ZrO_2 на поверхности, что позволяет быть доступ-

ной восстановлению все большей поверхности TiO_2 , или с тем, что все большее количество TiO_2 имеет возможность мигрировать через тонкий слой ZrO_2 и быть также доступным для восстановления. Однако чистый оксид титана показывает только один широкий диффузионный пик восстановления в интервале температур 350 – 550°C с плохо выраженным максимумом, который связан с восстановлением TiO_2 до TiO_x .

На рис. 2 показано влияние последующего повторного прокаливания при высоких температурах на характер протекания термопрограммированного восстановления образца ZT37. После повторного прокаливания при 500°C пик, относящийся к восстановлению поверхностного ZrO_2 , намного меньше и более диффузный, но с максимумом при той же температуре (600°C), что и после первого прокаливания. Наблюдается также поглощение водорода (больше, чем при 600°C) с максимумом при 420°C , т.е. при той же температуре, при которой происходит незначительное восстановление TiO_2 после предыдущего прокаливания. Объяснить это можно тем, что оксид циркония в процессе отжига образца спекается, кристаллы его укрупняются, и затрудняется их восстановление. Указанный процесс также приводит к тому, что поверхность TiO_2 становится более доступной для восстановления, в результате чего увеличивается общее поглощение водорода (пик с максимумом при 420°C).

Процесс восстановления образца ZT37 после повторного отжига при 900°C происходит иначе. В отличие от предыдущих опытов на кривых отсутствуют четко выраженные максимумы, относящиеся к восстановлению оксидных ингредиентов. Вместо этого наблюдается поглощение водорода в широком интервале температур (450 – 650°C) с тремя небольшими пиками при 510 , 580 и 620°C . Учитывая полученные результаты РФА, значения $s_{\text{уд}}$ и литературные данные [11, 18, 20], эти пики можно отнести восстановлению частиц ZrTiO_4 различного размера, образовавшихся при температурах выше 700°C . Вероятно, вся поверхность образца ZT37 покрывается ZrTiO_4 , что объясняет полное исчезновение пика при 420°C (рис. 2).

ТПВ-Кривые бинарных оксидов ZT28 и ZT19 после повторного прокаливания при высоких температурах имеют такой же вид, что и для модельного образца ZT37. Очевидно, что с уменьшением заполнения поверхности оксидом циркония пик, связанный с восстановлением ZrO_2 , уменьшается. Образцы, прошедшие повторный отжиг при 900°C , также показывают наличие в них фазы ZrTiO_4 .

РФА-анализы. На рис. 3 представлены данные РФА для образца ZT37, прокаленного при различных температурах. В образце, прокаленном при 500°C , как и ожидалось, TiO_2 присутствует в

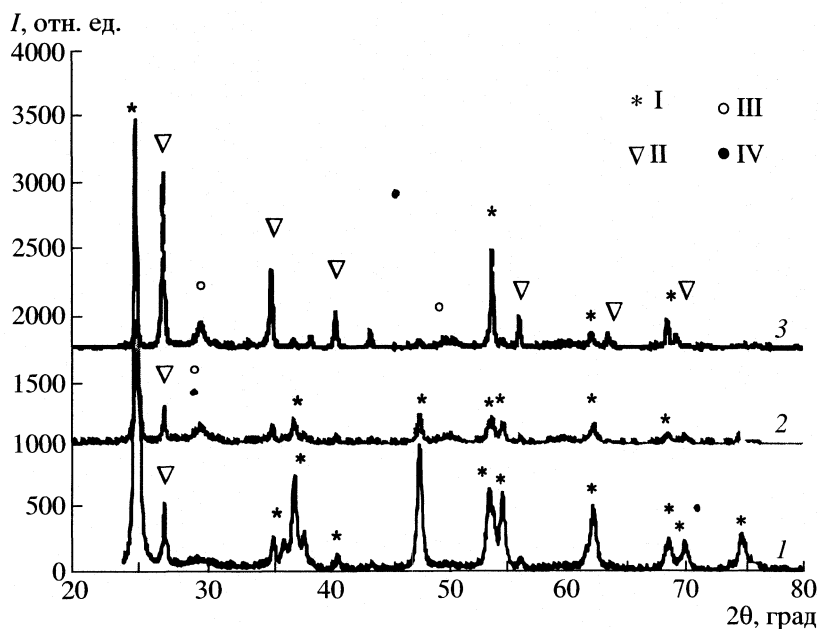


Рис. 3. Кривые РФА бинарного оксида ZT37, прокаленного при различных температурах: 1 – 500, 2 – 600, 3 – 700°C; I – анатаз, II – рутил, III – ZrTiO₄, IV – ZrO₂.

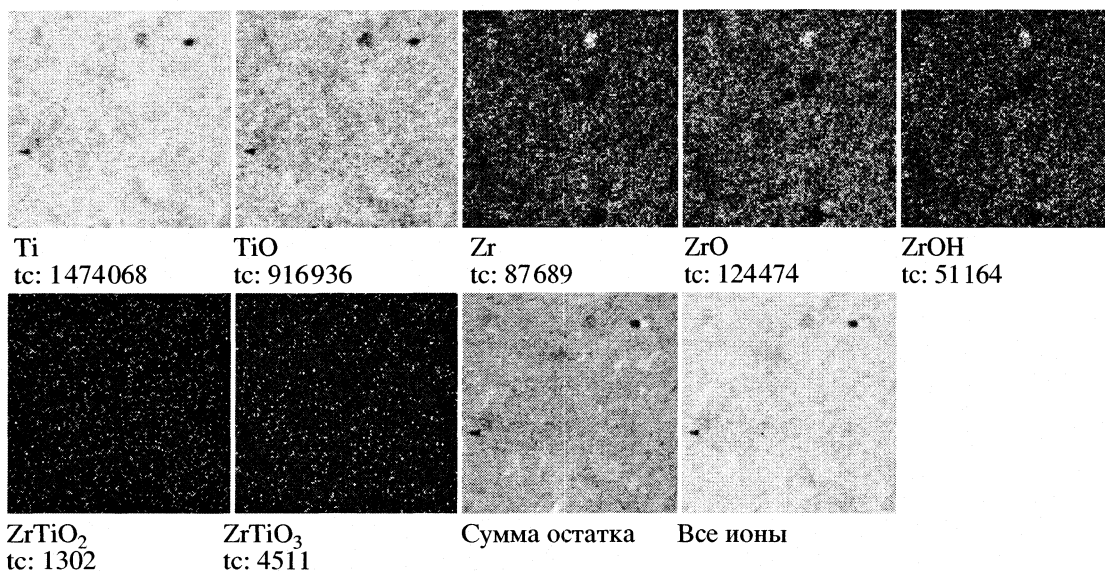


Рис. 4. Спектр вторичных ионов (SIMS-TOF) образца бинарного оксида ZT37, прокаленного при 700°C, площадь обзора 39.0 × 39.0 мкм².

основном в форме анатаза (рис. 3). Наблюдается одна линия при $2\theta = 27^\circ$, отвечающая рутилу (оксид титана, использованный в работе, был в основном в форме анатаза и содержал незначительное количество фазы рутила). Оксид циркония, нанесенный на поверхность, был аморфен.

Образцы, прокаленные при 600°C, показывают аналогичную картину, только линии анатаза (TiO₂) становятся слабее. Слабую линию при $2\theta = 30^\circ$ можно отнести к тетрагональному ZrO₂ или фазе

ZrTiO₄, которая начинает появляться при этих температурах.

Прокаливание при 700°C способствует переходу части анатаза в рутил, что проявляется в увеличении количества линий, относящихся к рутилу. Рост кристаллов ZrTiO₄ определенно начинается при указанной температуре, интенсивность линии при $2\theta = 30^\circ$ становится сильнее. Эти данные согласуются с результатами [11, 18, 20]. Однако образование ZrTiO₄ в исследуемых системах менее

заметно, чем в бинарных оксидах, полученных осаждением, вследствие несколько ограниченного контакта фаз оксидов.

TOF-SIMS-измерения. Результаты масс-спектрометрии вторичных ионов в случае образца ZT37, прокаленного при 700°C, (рис. 4) подтверждают выводы, сделанные на основе данных РФА. Наблюдаемые ионы состава $ZrTiO_4$ и $ZrTiO_2$ могут возникать при дефрагментации $ZrTiO_4$. Спектры также показывают, что слой оксида циркония равномерно распределен на поверхности TiO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все исследуемые образцы, прокаленные при температурах до 600°C, показывают высокие значения удельной поверхности по сравнению с чистыми оксидами титана и циркония. Удельная поверхность образцов уменьшается незначительно с увеличением температуры отжига. Прокаливание при температуре 700°C и выше приводит к резкому уменьшению величины удельной поверхности, что связано с образованием кристаллической фазы $ZrTiO_4$. Это подтверждается результатами РФА. В то время, как в образцах, прокаленных при 500 и 600°C, TiO_2 присутствует главным образом в форме анатаза, а ZrO_2 – в аморфном состоянии, бинарные оксиды, прокаленные при 700°C, показывают четкую линию, характерную для $ZrTiO_4$. Время-пролетный спектр масс-спектрометрии вторичных ионов также указывает на существование ионов, возникающих в результате дефрагментации $ZrTiO_4$. Согласно данным ТПВ, оксид циркония на поверхности TiO_2 – единое образование, вероятно, в виде однородного слоя, что подтверждается также результатами метода TOF-SIMS. ТПВ-эксперименты показывают, что в образцах с низким заполнением поверхности оксид циркония восстанавливается при несколько более низких температурах. Характер процесса восстановления сильно зависит от температуры предварительного прокаливания, причем он существенно отличается для образцов, прокаленных при температуре (900°C), при которой происходит образование $ZrTiO_4$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Научно-исследовательского совета Польши (грант KBN № 4 TO9B 042 23).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanabe K., Yamaguchi T. // Catal. Today. 1994. V. 20. P. 185.
2. Yue Y., Xiping Z., Hua W., Gao Z. // Appl. Catal. B: Environ. 2003. V. 46. P. 561.
3. Vannice M.A. // J. Mol. Cat. 1990. V. 59. P. 165.
4. Kijeński J., Winiarek P. // Appl. Catal. A: General. 2000. V. 193. P. L1.
5. Tauster S.J., Fung S.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 170.
6. Wu J.C., Chung C.S., Ay C.L. // J. Catal. 1984. V. 87. P. 98.
7. U.S. Patent 5, 5776. 467. 1996.
8. Fu X., Clark L.A., Yang Q., Anderson M.A. // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. P. 647.
9. Yu J.C., Lin J., Kwok R.W.M. // J. Phys. Chem. 1998. V. B102. P. 5094.
10. Reddy B.M., Reddy E.P., Manohar B. // Appl. Catal. 1993. V. A 96. PL1.
11. Das D., Mishra H.K., Dalai A.K. et al. // Catal. Lett. 2004. V. 93. P. 185.
12. Smiriotis P.G., Abraham M.A. // Catal. Today (Spec. Issue). 1998. P. 40.
13. Kintaichi Y., Haneda M., Inaba M. // Catal. Lett. 1997. V. 48. P. 121.
14. Hashimoto K., Masuda T., Kashihara H. // Appl. Catal. A: Gen. 1991. V. 75. P. 331.
15. Das D., Mishra H.K., Parida K.M., Dalai A.K. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 189. P. 271.
16. Tanabe K., Sumiyoshi T., Shibata K. et al. // J. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974. V. 47. P. 1064.
17. Mullins W.M., Averbach B. // Surf. Sci. 1988. V. 206. P. 29.
18. Reddy E.P., Rojas T.C., Fernandez A. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 4217.
19. Reddy B., Manohar B., Mehdi S. // J. Solid State Chem. 1992. V. 97. P. 233.
20. Zou H., Lin S. // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 265. P. 35.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
НА Co–Mo/Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРАХ
В ПРОЦЕССЕ РАЗЛОЖЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА

© 2005 г. Я. Грамс, Я. Горальский, Е. Шубякевич, Т. Парыйчак

Институт общей и экологической химии, Технический университет г. Лодзи, Польша

E-mail: jgrams@p.lodz.pl

Поступила в редакцию 15.07.2004 г.

Методами термопрограммированного восстановления (ТПВ) и окисления (ТПО) изучены свойства углеродных отложений, возникающих на поверхности Co–Mo/Al₂O₃-катализаторов в реакции разложения ацетилена. В ходе ТПО зауглероженных Co–Mo/Al₂O₃-катализаторов выявлены две стадии образования CO₂. Установлено, что увеличение температуры и продолжительности каталитического процесса сдвигает первый пик образования CO₂ в область более высоких температур, в то время как температура второго пика остается неизменной. Показано, что присутствие Mo в катализаторе вызывает значительное снижение реакционной способности углеродных отложений при ТПО. Для всех изученных образцов в процессе ТПО достигнуто полное удаление углеродных отложений до 500°C. На основании результатов ТПВ катализаторов, зауглероженных в процессе разложения ацетилена, сделан вывод, что присутствие Mo сильно влияет на характер ТПВ-кривых, особенно в области высоких температур.

Системы, содержащие Co и Mo, широко используются в нефтяной промышленности в качестве катализаторов реакции гидродесульфуризации (ГДС). Вследствие жестких ограничений на содержание серы в топливе все еще остается повышенным интерес к катализаторам ГДС [1–5]. Среди этих катализаторов Co–Mo-системы, нанесенные на оксид алюминия, наиболее востребованы [6–10]. В этих катализаторах оксид алюминия может взаимодействовать с Co и Mo, образуя активные центры в реакции ГДС [5]. Хорошо изучены катализаторы на основе других носителей (ZrO₂, SiO₂, TiO₂, MgO, V₂O₅, C и др.) и смешанных оксидных систем [11–16]. Катализаторы на таких носителях, как ZrO₂ и TiO₂, проявляют более высокую активность в реакции ГДС [13, 16], чем катализаторы на основе оксида алюминия. Однако чистые ZrO₂ и TiO₂ имеют небольшие поверхности и термически нестабильны, что не позволяет их использовать в качестве носителей в промышленных катализаторах.

Настоящая работа продолжает исследование проблем, связанных с возникновением углеродных отложений на Co–Mo/Al₂O₃-катализаторах, аналогичных используемым в реакции крекинга пропана [17]. Известно, что реакции углеводородов на твердых катализаторах обычно сопровождаются образованием отложений, содержащих углерод [18, 19]. Это – основная причина дезактивации катализаторов, используемых в нефтяной промышленности. Исследование процесса зауглероживания поверхности монометаллических Co-

и Mo-катализаторов было проведено в работах [20–23].

Цель настоящей работы – изучение свойств углеродных отложений, возникающих на Co–Mo/Al₂O₃-катализаторах в процессе разложения ацетилена. Исследована реакционная способность углеродных отложений методами термопрограммированного восстановления (ТПВ) и окисления (ТПО), произведена оценка количества этих отложений. Полученные результаты сравнены с ТПВ- и ТПО-характеристиками катализаторов, зауглероженных в процессе крекинга пропана. Кроме того, показано, что углеродные отложения, возникающие в результате конверсии ненасыщенных углеводородов, имеют совершенно другие свойства, чем образовавшиеся в процессе крекинга насыщенных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы были приготовлены пропиткой γ -Al₂O₃ водными растворами Co(NO₃)₂ · 6H₂O и (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O. Метод приготовления описан в [17]. Кроме того, в указанной работе представлены данные о содержании металлов, значения удельной поверхности и физико-химические свойства приготовленных катализаторов.

Реакция разложения ацетилена проводилась в обычном проточном реакторе при атмосферном давлении и скорости потока 40 см³/мин. Образцы катализатора (из той же партии катализаторов, которые использовались в реакции крекинга про-

Количество углеродных отложений (c , мас. %), образовавшихся на катализаторах 9.3%Co/Al₂O₃ (I), 9.7%Mo/Al₂O₃ (II) и 11.6%Co–11.9%Mo/Al₂O₃ (III) в процессе разложения ацетилена

t , °C	τ , ч	I	II	III
150	1	1.02	1.89	2.08
200	1	2.13	4.11	3.95
200	6	2.60	7.27	5.01
250	1	3.00	12.9	6.00

Примечание. Для катализаторов 12.1%Co–0.6%Mo/Al₂O₃, 12.4%Co–2.4%Mo/Al₂O₃ и 11.6%Co–4.3%Mo/Al₂O₃ при $t = 200^\circ\text{C}$ и $\tau = 1$ ч значение $c = 2.09, 2.35$ и 2.91 мас. % соответственно; t и τ – температура и время протекания реакции.

пана) после восстановления в токе водорода при 500°C в течение 1 ч подвергались зауглероживанию в процессе разложения ацетилена в интервале температур 150–250°C в течение нескольких часов (от 1 до 6 ч). Была произведена оценка количества углеродных отложений и проведены эксперименты по ТПВ и ТПО зауглероженных катализаторов. Оборудование и методы идентичны используемым при исследовании реакции крекинга пропана, которые подробно описаны в [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице представлены результаты анализа количества углеродных отложений на катализаторах Co/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃ и Co–Mo/Al₂O₃ в процессе разложения ацетилена. Наименьшие количества углеродных отложений наблюдаются на монометаллическом катализаторе – 9.3% Co/Al₂O₃,

а наибольшие – на молибденовом катализаторе – 9.7% Mo/Al₂O₃, для которого они меняются от 1.9% для образца, зауглероженного при 150°C в течение 1 ч, до 12.9% для катализатора, зауглероженного при 250°C в течение того же времени. В противоположность наблюдаемому для реакции крекинга пропана [17] количество отложенный углерода на биметаллических катализаторах Co–Mo/Al₂O₃ в процессе разложения ацетилена намного больше, чем в случае Co/Al₂O₃, и существенно ниже, чем на катализаторе Mo/Al₂O₃. Количество углерода на поверхности Co–Mo/Al₂O₃ изменяется от 2% после проведения реакции при 150°C в течение 1 ч до 6% для катализаторов, отработавших 1 ч при 250°C. Увеличение содержания Mo в биметаллических катализаторах приводит к увеличению массы углеродных отложений. Так, количество отложений на катализаторе 12.1% Co–0.6% Mo/Al₂O₃ составляет 2.09%, тогда как на катализаторе 11.6% Co–11.9% Mo/Al₂O₃ оно составляет 3.95% (при работе катализаторов в течение 1 ч при 200°C).

Результаты масс-спектрометрического анализа продуктов, образовавшихся в процессах термопрограммированного окисления и восстановления, представлены на рис. 1 и 2 соответственно. При ТПО кроме сигналов окислительной смеси (8% O₂/Ar) и H₂O также присутствуют сигналы CO₂⁺, CO⁺ и C⁺ (наименее интенсивный). Основной продукт в этом эксперименте – CO₂ ($m/z = 44$), тогда как ионы CO⁺ и C⁺ возникают большей частью при фрагментации CO₂. С другой стороны, в ТПВ-экспериментах наблюдается образование ионов, соответствующих присутствию CH₄ ($m/z = 15, 16$),

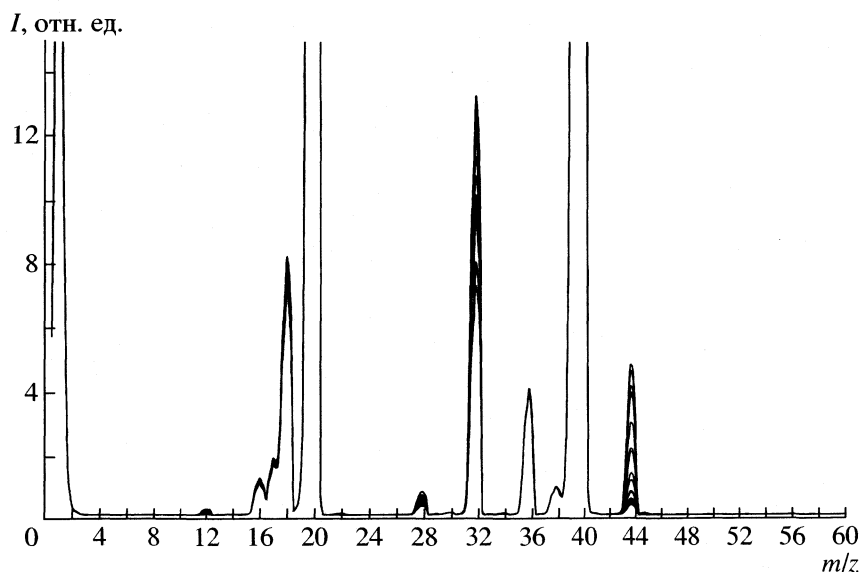


Рис. 1. Масс-спектрометрический анализ продуктов, образовавшихся в процессе ТПО катализатора 11.6% Co–11.9% Mo/Al₂O₃, зауглероженного в реакции разложения ацетилена при 200°C в течение 1 ч, для интервала 25–800°C.

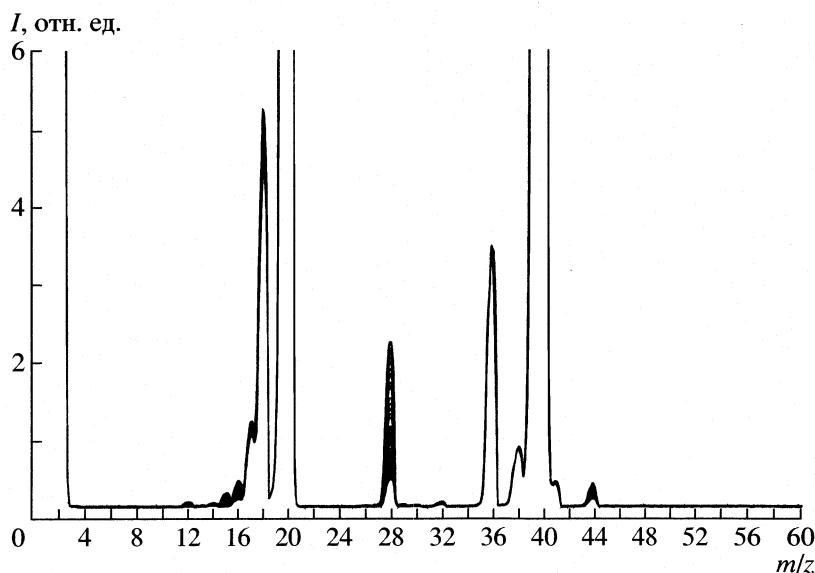


Рис. 2. Масс-спектрометрический анализ продуктов, образовавшихся в процессе ТПВ катализатора 11.6% Co–11.9% Mo/Al₂O₃, зауглероженного в процессе разложения ацетилена при 200°C в течение 1 ч, для интервала 25–900°C.

CO ($m/z = 28$) и CO₂ (другие ионы образуются из газовой смеси 5% H₂/Ar и H₂O). В противоположность ТПО в атмосфере водород/инертный газ основным продуктом является CO. В процессе дальнейших исследований производилась регистрация только диоксида углерода в ТПО, а в ТПВ – CH₄ и CO (как наиболее характерных сигналов).

Кривые ТПО зауглероженных катализаторов 9.3% Co/Al₂O₃, 9.7% Mo/Al₂O₃ и 11.6% Co–11.9% Mo/Al₂O₃ представлены на рис. 3. На всех кривых наблюдаются два эффекта, связанных с образованием CO₂. Отложения углерода, возникающие на поверхности Co/Al₂O₃, более реакционноспособны (максимумы выделения CO₂ наблюдаются при 288 и 356°C для катализатора, отработавшего в течение 1 ч при 200°C) по сравнению с отложениями на Mo/Al₂O₃ (кривые 1 и 2). Определить положение первого максимума, отвечающего образованию CO₂, не представляется возможным вследствие перекрывания пиков, однако, второй максимум наблюдается при 465°C для образца, зауглероженного в тех же условиях. Для биметаллических катализаторов (Co–Mo/Al₂O₃) максимумы, соответствующие образованию CO₂, находятся в интервалах 293–320 и 420–425°C (кривые 3–6).

Если сравнивать с процессом крекинга пропана, то в случае реакции разложения ацетилена при увеличении температуры и продолжительности процесса зауглероживания сдвигается в область более высоких температур максимум только первого этапа образования CO₂, в то время как второй максимум не изменяет положения. Эти сдвиги (так же, как в эксперименте с катализаторами, зауглероженными в процессе крекинга пропана) могут быть связаны с ростом частиц графита в

структуре углеродных отложений при повышенных температурах и продолжительных экспериментах [24]. Если сравнивать моно- и биметаллические катализаторы, то температурные максимумы образования CO₂ на зауглероженном катализаторе 11.6% Co–11.9% Mo/Al₂O₃ выше по сравнению с катализатором 9.3% Co/Al₂O₃ и ниже, чем в случае 9.7% Mo/Al₂O₃ (первый максимум для 9.3% Co/Al₂O₃ наблюдается при 288°C, для 11.6% Co–11.9% Mo/Al₂O₃ – при 298°C, второй максимум для 9.3% Co/Al₂O₃ наблюдается при 356°C, а для 11.6% Co–11.9% Mo/Al₂O₃ и 9.7% Mo/Al₂O₃ – при 425 и 465°C соответственно; данные относятся к катализаторам, проработавшим 1 ч при 200°C).

Эти результаты показывают, что изменения в составе активной фазы катализатора вызывают изменения реакционной способности отложений углерода, которая на биметаллическом катализаторе является промежуточной по сравнению с полученной для монометаллических катализаторов. Кроме того, присутствие молибдена вызывает существенное понижение реакционной способности отложений углерода в ТПО. Такая зависимость наблюдалась также и для процесса крекинга пропана [20–23]. При проведении ТПО до температуры 500°C для всех изученных катализаторов наблюдается полное удаление отложений углерода, возникающих в процессе реакции разложения ацетилена.

Следующим этапом работы было проведение опытов по термопрограммированному восстановлению. На рис. 4 представлены кривые ТПВ зауглероженных катализаторов: 9.3% Co/Al₂O₃, 9.7% Mo/Al₂O₃ и 11.6% Co–11.9% Mo/Al₂O₃. В случае монометаллических катализаторов (кривые 1

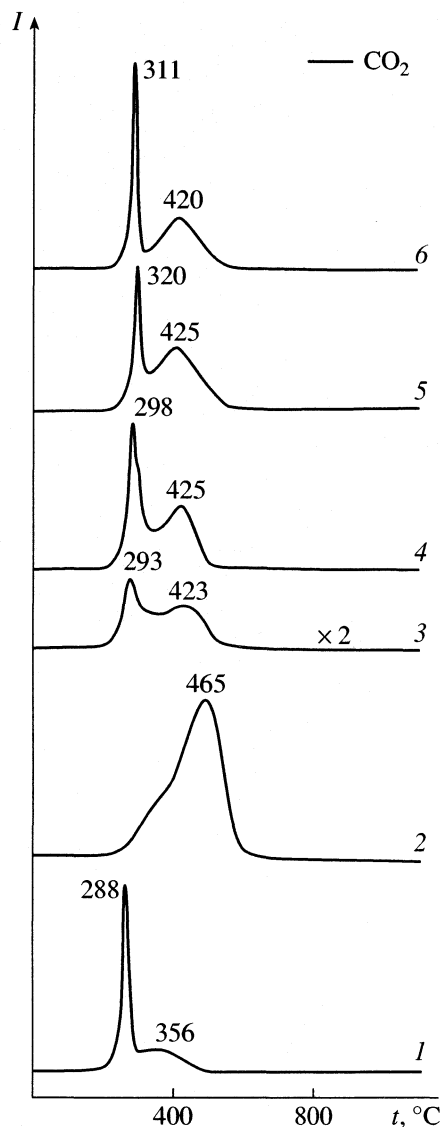


Рис. 3. Кривые ТПО катализаторов, зауглероженных в процессе разложения ацетилена при различных условиях проведения реакции: 1 – 9.3% Co/Al₂O₃ (200°C, 1 ч), 2 – 9.7% Mo/Al₂O₃ (200°C, 1 ч) и 11.6% Co–11.9% Mo/Al₂O₃ (3 – 150°C, 1 ч; 4 – 200°C, 1 ч; 5 – 200°C, 6 ч; 6 – 250°C, 1 ч).

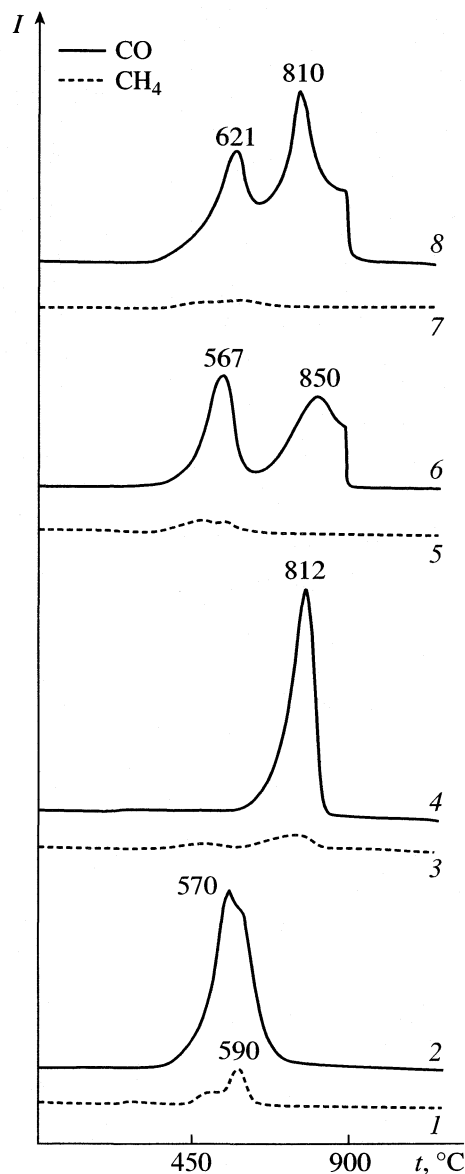


Рис. 4. Кривые ТПВ катализаторов, зауглероженных в процессе разложения ацетилена при различных условиях проведения реакции: 1, 2 – 9.3% Co/Al₂O₃ (200°C, 1 ч); 3, 4 – 9.7% Mo/Al₂O₃ (200°C, 1 ч) и 11.6% Co–11.9% Mo/Al₂O₃ (5, 6 – 200°C, 1 ч; 7, 8 – 200°C, 6 ч).

и 2) удаление углеродных отложений происходит в одну стадию (образование CO и CH₄). Для зауглероженного образца 9.3% Co/Al₂O₃ (200°C, 1 ч) максимальная скорость выделения CO и CH₄ наблюдается при ~600°C (кривые 1 и 2). В случае 9.7% Mo/Al₂O₃ образование CO и CH₄ происходит при более высоких температурах (выше 800°C, кривые 3 и 4), чем в случае Co/Al₂O₃. На кривых ТПВ образца 11.6% Co–11.9% Mo/Al₂O₃ наблюдаются два участка, связанных с удалением сажи (кривые 5–8). Углерод удаляется с поверхности катализатора в основном в виде CO и следов CH₄ (на-

ибольшее количество CH₄ образуется в ходе ТПВ катализатора Co/Al₂O₃).

Анализ кривых ТПВ катализатора 11.6% Co–11.9% Mo/Al₂O₃ показывает, что максимальное выделение CO наблюдается при ~600°C и выше 800°C. Образование CO при более низкой температуре может быть связано с удалением сажи с поверхности катализатора, обогащенной Co, в то время как максимум при более высокой температуре можно отнести к удалению углерода, находящегося на поверхности, обогащенной Mo. В противоположность результатам, полученным для катализаторов, зауглероженных в процессе крекинга

пропана [17], на характер кривых ТПВ образцов, отработанных в реакции разложения ацетилена, существенное влияние оказывает присутствие Мо, особенно в высокотемпературной области.

Каталитическая активность исследованных систем была протестирована в реакции крекинга пропана. Эти результаты исследования свойств углеродных отложений на поверхности $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов представлены в [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Количество углеродных отложений, образующихся при конверсии ненасыщенных углеводородов (реакция разложения ацетилена) на поверхности исследованных катализаторов ($\text{Co/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$), существенно выше, чем в случае конверсии насыщенных углеводородов (крекинг пропана). Увеличение содержания Мо в катализаторах приводит к увеличению количества углеродных отложений в процессе разложения ацетилена.

Следует отметить, что отложения углерода на поверхности катализаторов, возникающие в процессе разложения ацетилена, обладают высокой реакционной способностью в атмосфере кислорода. Поэтому удаление сажи с поверхности этих катализаторов можно осуществить при достаточно низких температурах (до 500°C) по сравнению с образцами, зауглероженными в реакции крекинга пропана. Кроме того, присутствие Мо на поверхности этих катализаторов вызывает значительное снижение реакционной способности углеродных отложений при проведении ТПО. Результаты ТПВ зауглероженных $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов указывают на существование двух форм углеродных отложений с различной реакционной способностью по отношению к водороду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Okamoto Y., Kubota T. // Catal. Today. 2003. V. 86. P. 31.
2. Maity S.K., Ancheyta J., Soberanis L. et al. // Appl. Catal. A. 2003. V. 250. P. 231.
3. Venezia A.M., La Parola V., Deganello G. et al. // Ibid. 2002. V. 229. P. 261.
4. Okamoto Y., Ochiai K., Kawano M. et al. // Ibid. 2002. V. 226. P. 115.
5. Herrera J.E., Balzano L., Borgna A. et al. // J. Catal. 2001. V. 204. P. 129.
6. Okamoto Y., Ochiai K., Kawano M. et al. // Ibid. 2004. V. 222. P. 143.
7. Dugulan A.I., Craje M.W.J., Kearley G.J. // Ibid. 2004. V. 222. P. 281.
8. Hicks R.W., Castagnola N.B., Zhang Z. et al. // Appl. Catal. A. 2003. V. 254. P. 311.
9. Okamoto Y., Ishihara S., Kawano M. et al. // J. Catal. 2003. V. 217. P. 12.
10. Papadopoulou Ch., Vakros J., Matralis H.K. et al. // J. Colloid Interf. Sci. 2003. V. 261. P. 146.
11. Klicpera T., Zdrzil M. // J. Catal. 2002. V. 206. P. 314.
12. Ferrari M., Delmon B., Grange P. // Carbon. 2002. V. 40. P. 497.
13. Murali Dhar G., Srinivas B.N., Rana M.S. et al. // Catal. Today. 2003. V. 86. P. 45.
14. Rana M.S., Maity S.K., Ancheyta J. et al. // Appl. Catal. A. 2004. V. 258. P. 215.
15. Maity S.K., Ancheyta J., Soberanis L. et al. // Ibid. 2003. V. 244. P. 141.
16. Damyanova S., Petrov L., Grange P. // Ibid. 2003. V. 239. P. 241.
17. Grams J., Góralski J., Paryjczak T. // Russ. J. Phys. Chem. 2004. V. 78. № 11. P. 1952.
18. Góralski J., Grams J., Ludomirska I. et al. // Przem. Chem. 1999. V. 78(5). P. 172.
19. Grams J., Góralski J., Paryjczak T. // Ibid. 2003. V. 82(8-9). P. 694.
20. Grams J., Góralski J., Paryjczak T. // Ibid. 2004. V. 83(3). P. 137.
21. Grams J., Góralski J., Paryjczak T. // React. Kinet. Catal. Lett. 2003. V. 80(2). P. 319.
22. Grams J., Góralski J., Paryjczak T. // Przem. Chem. 2003. V. 82(3). P. 161.
23. Góralski J., Grams J., Paryjczak T. et al. // Carbon. 2002. V. 40. P. 2025.
24. Boskovic G., Smith K. J. // Catal. Today. 1997. V. 37. P. 25.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕСОРБЦИИ
СМЕСИ ВОДА–ДМСО С ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА

© 2005 г. А. Г. Захаров*, О. В. Пелипец*, М. И. Воронова*, А. Н. Прусов*, Г. В. Гиричев**

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

**Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: miv@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 08.01.2004 г.

Эффузионным методом Кнудсена исследовано равновесие в системах вода–диметилсульфоксид (ДМСО), целлюлоза–ДМСО, целлюлоза–вода–ДМСО в широком диапазоне концентраций. Давление паров определено с помощью масс-спектрометра МИ-1201. Показано, что предложенная методика позволяет получить термодинамические характеристики взаимодействия в системе полимер–смешанный водно-органический растворитель, при этом выделив влияние каждого компонента смешанного растворителя.

Метод масс-спектрометрии в сочетании с эффузионным методом Кнудсена широко применяется для термодинамических исследований. Предельное давление паров при этом не превышает, как правило, нескольких паскалей. Один из путей дальнейшего развития масс-спектральных термодинамических исследований – масс-спектрометрия высокого давления. Данный метод значительно расширяет круг доступных для исследования систем и возможности изучения реальных технологических процессов, обычно протекающих при давлениях выше кнудсеновского предела (10 Па).

В данной работе предпринята попытка масс-спектрометрическим методом исследовать состав пара и определить парциальные давления компонентов над раствором вода–диметилсульфоксид (ДМСО) и над системами целлюлоза–ДМСО, целлюлоза–вода–ДМСО в широком диапазоне концентраций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предварительно взвешенный в стеклянном контейнере препарат помещали в эффузионную ячейку с устройством, позволяющим закрывать эффузионное отверстие на период выхода на заданный режим измерений [1]. Эффузионные ячейки, выполненные из нержавеющей стали, имели диаметр эффузионного отверстия 35, 24 и 5.2 мкм и внутренний объем 3.5 см³. Исходная масса загружаемого в ячейку образца составляла 5–10 мг. В данных условиях отношение площади открытого препарата к площади эффузионного отверстия составляло 1.3×10^4 – 3×10^5 . Измерения производили на масс-спектрометре МИ-1201, переоборудованном для проведения эффузионных экспериментов. Для уменьшения влияния при-

борного фона на измерения ячейку с нагревателем помещали в ловушку, охлаждаемую жидким азотом и находящуюся в объеме, имеющем автономную систему откачки. Наличие заслонки, перекрывающей молекулярный пучок, позволяло определять вклад фона в полезный сигнал. Отметим, что при закрытой заслонке за счет дифференцированной откачки объемов испарителя и ионного источника регистрируемый приборный фон оставался неизменным как при открытой, так и при закрытой эффузионной ячейке. Для поддержания необходимой температуры использовали две вольфрам-рениевые термодпары ВР 5/20, одну из которых размещали в области нагревателя, а другую – непосредственно в стенке ячейки. Последнюю использовали для измерения температуры эксперимента с точностью ± 2 К, установленной при калибровке по температуре плавления серебра.

Процедура определения парциальных давлений и состава раствора. При выходе на режим измерений ячейку герметично закрывали и выдерживали при заданной температуре 1.5 ч. Далее ячейку открывали, и начинали периодические измерения интенсивности токов ионов H_2O^+ и $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}^+$ при данной температуре и меняющемся составе раствора вплоть до его полного испарения. Для определения парциальных давлений в ячейке по ионным токам I использовали уравнение

$$p = kIT, \quad (1)$$

где T – температура, k – константа чувствительности масс-спектрометра по исследуемому веществу. Ее значения для каждого компонента полагали в каждом эксперименте постоянными, так как режим эффузии во всех случаях оставался газодинамическим. Константы чувствительности для воды и ДМСО определяли индивидуально по формуле,

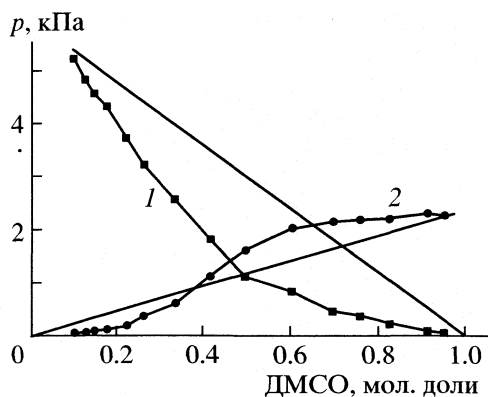


Рис. 1. Парциальные давления насыщенных паров воды (1) и ДМСО (2) над раствором различного состава. Парциальные давления ДМСО для наглядности увеличены в 20 раз.

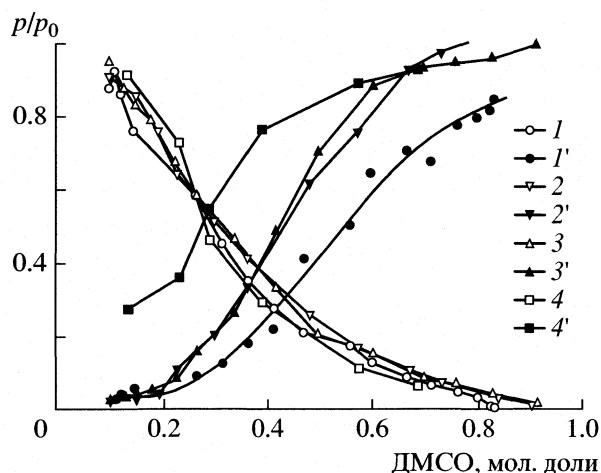


Рис. 2. Активности воды (1–4) и ДМСО (1'–4') над раствором вода–ДМСО различного состава при различных температурах: 1 – 279, 2 – 298, 3 – 308, 4 – 325 К.

полученной после интегрирования уравнения Герца–Кнудсена, которое связывает давление p в ячейке с массой препарата Δm , покинувшего ячейку через эффузионное отверстие:

$$k = \frac{\Delta m (2\pi R/M)^{1/2}}{s_{эф}} \left(\int_0^{\tau} IT^{1/2} dt \right)^{-1}, \quad (2)$$

где $s_{эф}$ – эффективная площадь эффузионного отверстия, R – универсальная газовая постоянная; M – молекулярная масса; τ – время испарения. Значения Δm для каждого компонента определяли по исходному составу раствора.

В эксперименте регистрировали время, в течение которого происходила эффузия, необходимое для вычисления интегралов в уравнении (2). На основе этого интеграла можно также рассчитать массу каждого компонента, испарившегося из ячейки, и, исходя из первоначального состава раствора, рассчитать состав жидкой фазы для любого момента времени. Этот подход позволил получить изотермы испарения при различных температурах. Ошибка при определении давления по потоку из эффузионной камеры составляет 1%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система вода–диметилсульфоксид. На рис. 1 показаны парциальные давления воды и ДМСО над раствором различного состава при 308 К. Видно, что система вода–ДМСО относится к типу систем, в которых давление одного из компонентов (воды) имеет отрицательное отклонение от закона Рауля, а давление паров ДМСО – отклонение, меняющее знак. Это подтверждает наличие не только сложных межмолекулярных взаимодействий в системе вода – ДМСО, но и изменение средних

размеров ассоциатов с увеличением мольной доли диметилсульфоксида.

На рис. 2 приведены зависимости активностей H_2O и ДМСО над раствором от его состава при различных температурах. Активности рассчитаны как отношение измеренного парциального давления к давлению пара над чистым растворителем (водой и ДМСО соответственно). Активность воды меняется в зависимости от концентрации ДМСО, но остается практически неизменной в охваченном интервале температур. В то же время активность ДМСО увеличивается с ростом температуры, однако, данное заключение может быть сделано для области высоких концентраций ДМСО с большой осторожностью.

Данные, полученные при различных температурах, были использованы для построения температурных зависимостей давления индивидуальных компонентов пара при постоянном составе раствора. Эти зависимости, представленные в аррениусовых координатах, аппроксимировались уравнением

$$\ln p = -\Delta H_T^\circ / RT + \Delta S_T^\circ / R, \quad (3)$$

что позволило определить дифференциальные энтальпии испарения компонентов раствора (рис. 3).

Известно, что между молекулами воды и ДМСО существует сильное диполь–дипольное взаимодействие [2, 3]. Авторы [4], исследуя смеси вода–ДМСО методом дифракции рентгеновских лучей во всем концентрационном интервале, пришли к выводу о существовании трех различных областей составов, существенно отличающихся друг от друга. Согласно [4], первый концентрационный интервал от нуля до 0.28 мол. доли ДМСО. При данных составах наиболее вероятно образование ассоциатов со стехиометрией ДМСО : $3H_2O$, ДМСО : $2H_2O$. О высокой прочности этих ассоциатов можно судить по тому, что вплоть до соотно-

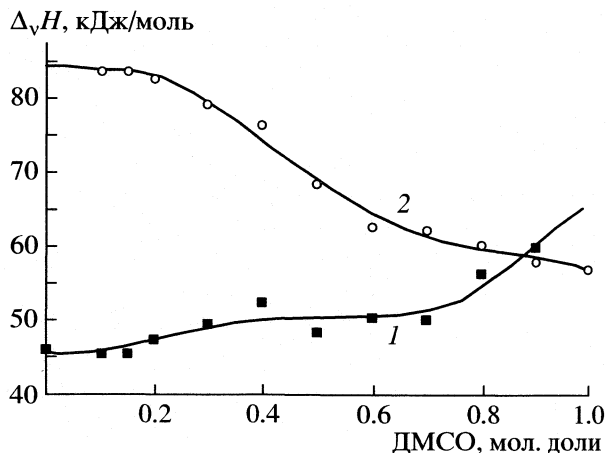


Рис. 3. Энтальпия испарения компонентов смеси вода–ДМСО разного состава (значения энтальпий испарения для чистых воды и ДМСО взяты из [5]); 1, 2 – см. рис. 1.

шения компонентов H_2O : ДМСО в растворе, равного 2 : 1, наблюдается отрицательное отклонение от закона Рауля как для воды, так и для ДМСО. На зависимости $\Delta_v H$ (рис. 3) в этом интервале составов видно, что энтальпия испарения воды из раствора близка к энтальпии испарения чистой воды (44.0 кДж/моль) и медленно растет, что обусловлено все большим связыванием молекул воды в рассматриваемые ассоциаты при росте концентрации ДМСО. Энтальпия испарения ДМСО на этом участке составов остается примерно постоянной и составляет ~80 кДж/моль, что значительно превышает энтальпии испарения чистого ДМСО.

Дальнейшее увеличение концентрации ДМСО приводит к дефициту молекул воды, необходимых для образования ассоциата ДМСО : $2\text{H}_2\text{O}$, и отклонение от закона Рауля для паров ДМСО меняет знак. При этом вода остается по-прежнему прочно связанной в ассоциаты ДМСО : $2\text{H}_2\text{O}$, и ее парциальное давление остается пониженным по сравнению с ожидаемым для идеального раствора.

При увеличении содержания ДМСО в смеси от 0.28 до 0.7 мол. доли образуются смешанные ассоциаты с соотношением количества молекул воды и ДМСО от 2 : 1 до 1 : 2 [2, 3]. На зависимости $\Delta_v H$ этот участок состава раствора отражен практически прямолинейным отрезком энтальпии испарения воды и резким уменьшением энтальпии испарения ДМСО. Вероятно, это связано с тем, что испарение воды идет преимущественно с разрывом связи ДМСО– H_2O из ассоциатов состава 2 : 1. В то же время увеличение концентрации ДМСО приводит к образованию ассоциатов, все более похожих по своей структуре на фрагменты чистого ДМСО, и энтальпия испарения все более приближается к энтальпии испарения чистого

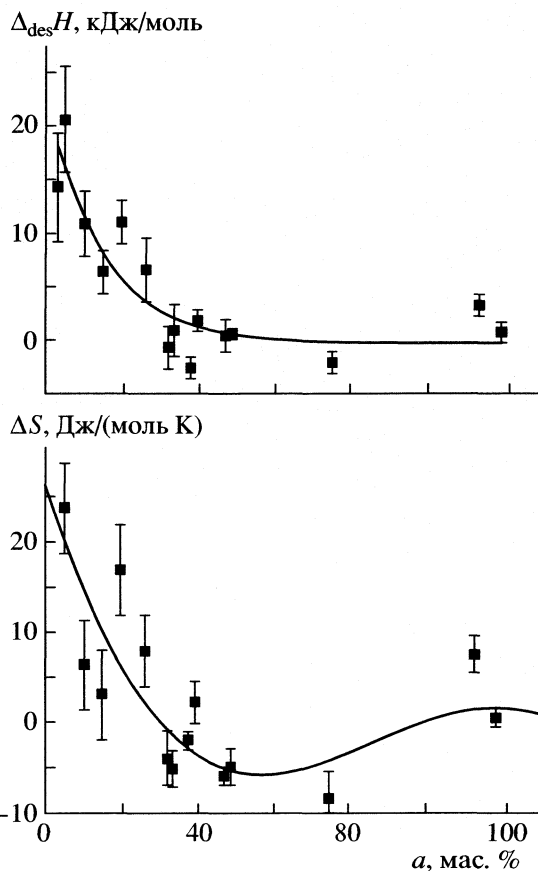


Рис. 4. Зависимости энтальпии и энтропии десорбции ДМСО от его содержания в образце (a , %).

ДМСО (57.0 кДж/моль). В работе [4] показано, что уже при концентрациях, больших 0.56 мол. доли ДМСО, функция радиального распределения водных растворов тождественна данной функции для чистого ДМСО. Это показывает, что ДМСО сохраняет свою структуру жидкости неизменной при данных составах, и молекулы воды не вносят какого-либо существенного вклада. Таким образом, полученные нами результаты согласуются с данными рентгеноструктурного анализа [4] о существовании трех областей составов смеси вода–ДМСО, хотя границы третьей области, насыщенной ДМСО, несколько различаются.

Система целлюлоза–ДМСО. Были получены зависимости дифференциальной энтальпии и энтропии процесса десорбции ДМСО с целлюлозного материала от ДМСО в целлюлозном материале (рис. 4). Зависимость имеет характер, аналогичный наблюдаемому в случае десорбции воды. Значение энтальпии десорбции ДМСО, полученное экстраполяцией на нулевое содержание ДМСО на целлюлозе, несколько меньше, чем для воды [1] и составляет 23 ± 10 кДж/моль. Увеличение энтропии в области больших содержаний

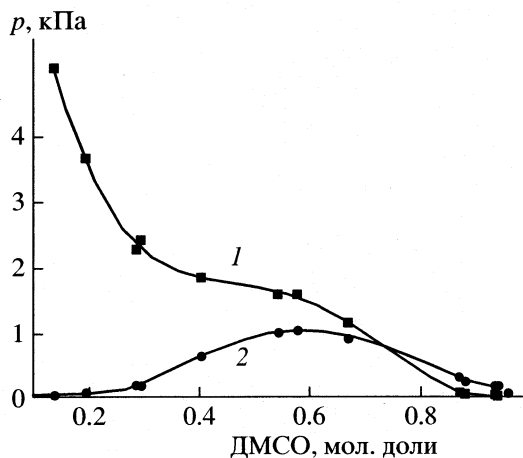


Рис. 5. Зависимости давления паров воды (1) и ДМСО (2) от состава над системой целлюлоза–вода–диметилсульфоксид при 303 К; значения p для кривой 2 увеличены в 10 раз.

ДМСО в целлюлозе связано, вероятно, с растворением низкомолекулярных фракций целлюлозы.

Система целлюлоза–вода–ДМСО. Зависимость давления паров от состава над системой вода–ДМСО–целлюлоза для 303 К представлена на рис. 5. На рис. 6 показаны термодинамические характеристики процесса десорбции и испарения воды и ДМСО из системы вода–ДМСО–целлюлоза.

Как следует из обсуждения предыдущих систем, энергия взаимодействия вода–ДМСО превышает энергию взаимодействия вода–вода (44 кДж/моль), вода–целлюлоза (37 ± 12 кДж/моль) [1], ДМСО–ДМСО (57 кДж/моль) [5], ДМСО–целлюлоза (23 ± 10 кДж/моль). По-видимому, это и определяет характер зависимостей на рис. 6.

При взаимодействии целлюлозы со смесями вода–ДМСО до содержания 0.3 мол. доли ДМСО преобладает взаимодействие целлюлоза–вода, поскольку молекулы ДМСО связаны в ассоциаты состава ДМСО : $2\text{H}_2\text{O}$. С увеличением содержания ДМСО смесь становится все более ассоциированной вследствие межмолекулярного взаимодействия ее компонентов, образуются смешанные ассоциаты с соотношением H_2O : ДМСО от 2 : 1 до 1 : 2, что приводит к ослаблению взаимодействия с целлюлозой. Минимум $\Delta_{\text{des}}H$ приходится на $x = 0.6$ мол. доли ДМСО. Увеличение энергетических затрат десорбции при $x > 0.7$, когда концентрация ассоциатов мала, обусловлено взаимодействием одиночных молекул ДМСО с целлюлозой.

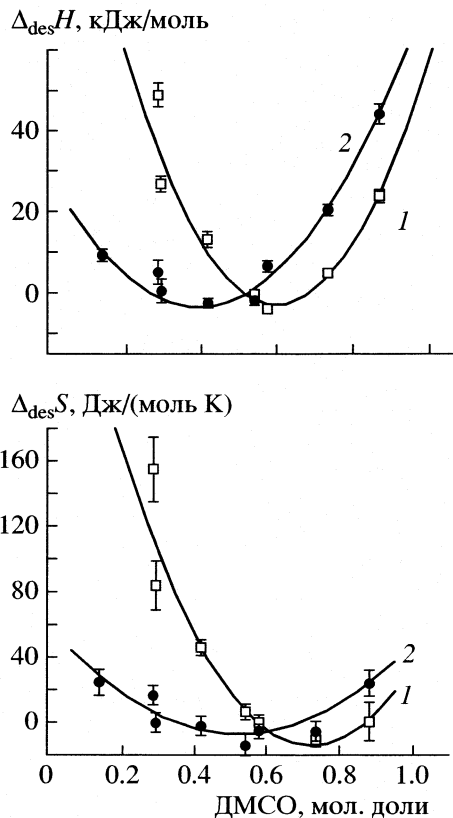


Рис. 6. Термодинамические характеристики процесса десорбции и испарения воды (1) и ДМСО (2) из системы целлюлоза–вода–ДМСО.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-96478 р2003цпр).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пелипец О.В., Воронова М.И., Прусов А.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 12. С. 2202.
2. Bulla I., Tormala P., Lindberg J. // Acta Chem. Scand. Scandinavica. 1975. V. A29. № 1. P. 89.
3. Parker K.I., Tomlinson D.J. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. № 5. P. 1302.
4. Yoshikata Koga, Yasutoshi Kasahara, Kasumi Yoshino, Keiko Nishikawa // J. Solut. Chem. 2001. V. 30. № 10. P. 885.
5. Физические величины. Справочное изд. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ ЗОЛОТА
В РАСТВОРАХ ТИОСЕМИКАРБАЗИДА

© 2005 г. Л. Ф. Козин, Б. И. Данильцев

Национальная академия наук Украины, Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского, Киев

Поступила в редакцию 15.03. 2004 г.

Исследованы кинетика и механизм растворения золота в растворах тиосемикарбазида (ТСК) в присутствии окислителя FeCl_3 . Определены зависимости скорости растворения золота от соотношения концентраций железа(III) и ТСК, а также pH. Исследован механизм окисления золота FeCl_3 в присутствии ТСК. Показано, что окисление золота осуществляет образующийся в присутствии окислителя (FeCl_3) дисульфидный комплекс $[(\text{NH}_2)_2(\text{NH})_4\text{C}_2=\text{S}_2]_{\text{адс}}$. Определено координационное число образующегося в объеме раствора комплекса золота с ТСК, равное $p = 3$ и состав комплекса $[\text{Au}\{(\text{NH}_2)_2\text{NHC}=\text{S}\}_2]^+$. Из полученных экспериментальных данных рассчитаны константы скорости реакции растворения золота 1.48×10^{-3} – $3.81 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 278–298 К, константа устойчивости $\beta_{p_3} = 3.31 \times 10^{11}$, константа нестойкости $K_{\text{н}} = 3.02 \times 10^{-12}$ и константа равновесия $K_p = 2.95 \times 10^9$ при 288 К. Методом электронной оже-спектроскопии исследован состав адсорбционной пленки, образующейся на поверхности золота и состоящей из сульфидов и гидросульфидов золота. Определены произведения растворимости сульфида золота Au_2S ($\text{IP}_{\text{Au}_2\text{S}} = 3.16 \times 10^{-55}$) и его растворимость в воде ($S_{\text{Au}_2\text{S}} = 6.81 \times 10^{-19} \text{ М}$). Методом вращающегося дискового электрода определены диффузионная и кинетическая составляющие суммарной реакции растворения золота в растворах ТСК.

При гидрометаллургическом извлечении золота и серебра из руд и золото-, серебросодержащих материалов в основном применяют щелочные растворы цианидов [1, 2]. Высокая эффективность цианидных щелочных растворов при растворении золота и серебра из различного сырья обусловлена образованием устойчивых цианидных комплексов этих металлов в растворах [1–3]. Однако цианидные комплексы обладают существенным недостатком – они высокотоксичны, рассеиваются в природе, попадают в грунтовые воды и создают экологические проблемы, охватывающие целые регионы. Нами было показано [4], что экологически чистые кислые растворы тиосемикарбазида $(\text{NH}_2\text{NH}(\text{NH}_2)\text{C}=\text{S})$ в присутствии окислителя FeCl_3 являются перспективными растворителями серебра. Растворение серебра в растворах тиосемикарбазида (ТСК) в присутствии окислителя – хлорида железа(III) протекает с высокой скоростью, достигающей $v_{\text{Ag}} = 2.085 \times 10^{-6} \text{ М}/(\text{см}^2 \text{ мин})$ при 25°C. Цель данной работы – изучение закономерности растворения золота в кислых растворах ТСК в присутствии хлорида железа(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение кинетики и механизма растворения золота в растворах ТСК проводили с помощью вращающегося дискового электрода, изготовлен-

ного из золота высокой чистоты (99.9997 мас. %), помещенного в тефлоновый кожух. Скорость вращения золотого дискового электрода изменяли от стационарного состояния ($\omega = 0$) до 1800 об/мин. Рабочая поверхность золотого электрода составляла 3.31 см^2 . В качестве окислителя золота использовали хлорид железа(III) квалификации “х.ч”. Тиосемикарбазид имел квалификацию “ос.ч.”

Растворы ТСК и FeCl_3 готовили на бидистиллированной воде. Исследования проводили в герметичной стеклянной ячейке с вращающимся золотым электродом (если специально не оговорено, то $\omega = 150$ об/мин), термостатируемой с точностью $\pm 0.5 \text{ К}$. В остальном методика эксперимента не отличалась от описанной в [4, 5]. Кинетические кривые растворения золота $\Delta P/S$, $\text{г}/\text{см}^2 - \tau$, $\Delta P/(MS)$, $\text{моль}/\text{см}^2 - \tau$ (где ΔP – изменение массы образца золота, выраженное в $\text{г}/\text{см}^2$ или М – моль/ см^2 ; S – геометрическая поверхность образца золота, равная 1.0 см^2 ; M – моль; τ – время, мин) строили на основе данных массового или атомно-адсорбционного анализа о количестве перешедшего в раствор ТСК золота за определенный отрезок времени.

Исследования показали, что в процессе растворения золота в растворе ТСК не наблюдается линейной зависимости изменения массы образца от времени в координатах $\Delta P/S - \tau$. Отсутствие линейной зависимости обусловлено образованием

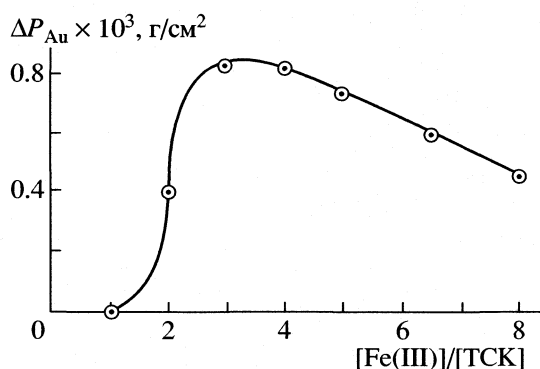


Рис. 1. Зависимость изменения массы образца золота от соотношения Fe(III)/ТСК при растворении его в растворе состава: ТСК – 0.04 М, FeCl₃ = x М, NH₄Br – 2.0 М, при τ = 15 мин, T = 298 К.

адсорбционных пленок из продуктов реакции на поверхности золотого диска. Анализ адсорбционных пленок на поверхности золотого диска проводили методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС). Методика исследования состава адсорбционных слоев, образующихся на поверхности золотого диска в растворах ТСК, аналогична, используемой при растворении золота и серебра в растворах тиосемикарбазида [4–6].

Поэтому в опытах при определении количества растворившегося металлического золота адсорбционную пленку с поверхности диска удаляли путем обработки разбавленной (1 : 1) горячей HCl, а затем 1.0 М Na₂CO₃. Обработанный соляной кислотой, а затем содовым раствором образец золота тщательно отмывали бидистиллированной водой, сушили при 383 К, охлаждали в эксикаторе и взвешивали. Для контроля в отдельных опытах количество растворенного золота определяли в рабочем растворе ТСК атомно-адсорбционным методом.

На рис. 1 приведена полученная нами зависимость изменения массы образца металлического золота от соотношения Fe(III)/ТСК в растворе состава (М): FeCl₃ – x; ТСК – 0.04; NH₄Br – 2.0; при 298 К, ω = 150 об/мин и времени контакта 15 мин. Полученная кривая проходит через пологий максимум при соотношении [Fe(III)]/ТСК = (3–4)/1, 298 К и ω = 150 об/мин. Оптимальное соотношение окислителя в растворе (FeCl₃) к лиганду (ТСК) при растворении золота составляло [Fe(III)]/ТСК = 3.5.

На рис. 2 приведена зависимость изменения массы образца золота от pH раствора ТСК состава (М): ТСК – 0.04, FeCl₃ – 0.14, NH₄Br – 2.0 при 298 К, ω = 150 об/мин и τ – 15 мин. В процессе проведения эксперимента pH раствора изменяли в интервале pH от 1 до 8. Обработка результатов эксперимента показала, что зависимость ΔP_{Au} – pH проходит через максимум при pH 0.25. При уменьшении pH (рост кислотности раствора) или уве-

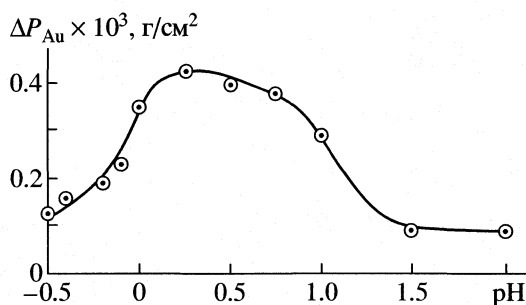


Рис. 2. Зависимость изменения массы образца золота от pH растворов (состав растворов приведен в тексте) при τ = 15 мин, T = 288 К.

личении pH (уменьшение кислотности) скорость изменения массы образца золота уменьшалась.

На рис. 3 приведена зависимость изменения массы образца золота от времени контакта с раствором ТСК состава (М): ТСК – 0.04, FeCl₃ – 0.14, NH₄Br – 2.0, pH = 0.25, ω = 150 об/мин при температурах (К): 278 (1), 288 (2) и 298 (3) и времени контакта τ от 3 до 60 мин. Видно, что изменение массы образца золота (P_{Au}) зависит от времени контакта его (τ, мин) с раствором ТСК и температуры. Причем, чем выше температура раствора ТСК, тем достигается большее значение изменения массы образца. Зависимость концентрации золота, перешедшего в исследуемый раствор (c_{Au}) от времени контакта поверхности образца (1.0 см²) с раствором может быть описана уравнением для реакций первого порядка [5, 7]

$$\ln c_{Au} = k_{Au} \tau_i, \quad (1)$$

где k_{Au} – константа скорости реакции первого порядка, τ_i – время контакта раствора ТСК с поверхностью золота при заданной скорости вращения диска ω = const. Обработка экспериментальных данных показала, что в координатах ln ΔP_{Au} – τ зависимость изменения массы образца во времени, например, при 278 К вплоть до τ = 25 мин (участок АВ на кривой 1) – линейна и описывается прямой. Последнее свидетельствует, что растворение золота в растворе ТСК протекает по реакции первого порядка [4–7]. Рассчитанные константы скорости (k_{Au}) реакции растворения золота в растворах ТСК при 278, 288 и 298 К соответственно равны (с⁻¹): 1.48 × 10⁻³, 2.05 × 10⁻³ и 3.81 × 10⁻³. Из температурной зависимости ln k_{Au эксп} получено значение энергии активации, равное 26.1 кДж/моль, которое свидетельствует о протекании реакции растворения золота при ω = 150 об/мин. В переходной области кинетики (k_{Au D} < k_{Au эксп} < k_{Au кин}, где k_{Au D} – константа скорости массопереноса в диффузионной области; k_{Au кин} – константа скорости реакции растворения золота при кинетическом контроле). С повышением температуры участок линейности на кривых ΔP_{Au} – τ сокращается

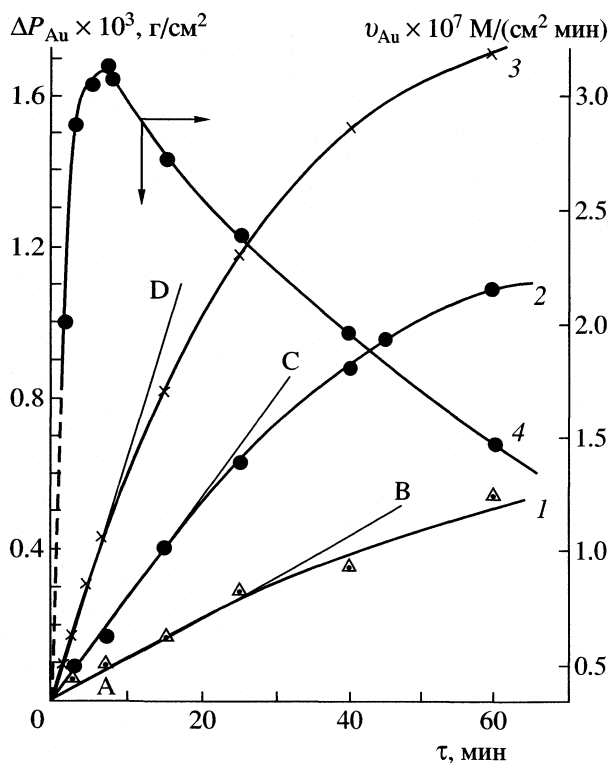


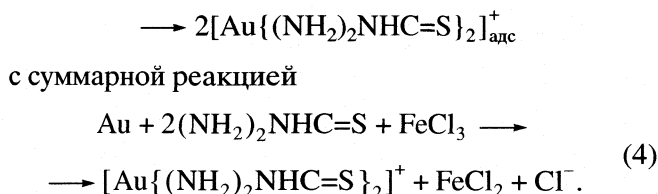
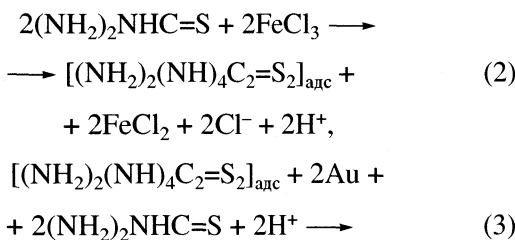
Рис. 3. Зависимости изменения массы образца золота (1)–(3) и скорости растворения золота от времени контакта (состав растворов приведен в тексте) при 278 (1), 288 (2), 298 К (3, 4) при $\tau = 15$ мин.

(см. линейные участки АВ, АС и АД на кривых 1–3 рис. 3).

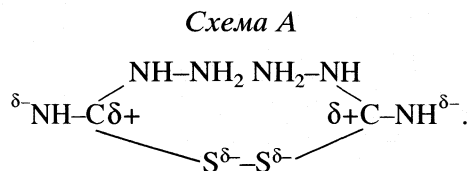
Скорость растворения золота (v_{Au} , $\text{M/(\text{см}^2 \text{ мин})}$) в растворе ТСК при 298 К, как видно из рис. 3 (4) примерно через 7 мин достигает максимального значения, равного $3.21 \times 10^{-7} \text{ M/(\text{см}^2 \text{ мин})}$, а затем снижается более чем в 2 раза и за 53 мин достигает значения $1.46 \times 10^{-7} \text{ M/(\text{см}^2 \text{ мин})}$ или $6.32 \times 10^{-5} \text{ г/(\text{см}^2 \text{ мин})}$ и $2.88 \times 10^{-5} \text{ г/(\text{см}^2 \text{ мин})}$ соответственно. Снижение скорости растворения золота в растворе ТСК обусловлено, как будет показано ниже, образованием поверхностной адсорбционной пленки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных кинетических данных следует, что механизм растворения золота в растворах ТСК можно представить следующими уравнениями



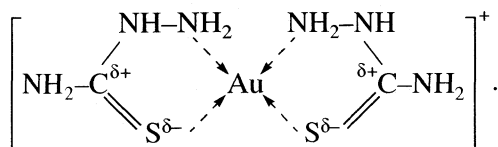
В образующемся по реакции (2) дитиосемикарбазиде $[(\text{NH}_2)_2(\text{NH})_4\text{C}_2=\text{S}_2]_{\text{адс}}$ распределение зарядов, в соответствии с представлениями, развитыми в [5, 7–10], отвечает следующей схеме:



Согласно схеме А атомы серы в дисульфидном комплексе ТСК несут отрицательный заряд. Отрицательный заряд приобретает и азот вследствие отщепления иона водорода из амидогруппы ($-\text{NH}_2$) тиосемикарбазида, индуцируемого сульфидной серой при ее окислении и образовании дисульфида ТСК. Потенциал нулевого заряда (ПНЗ) золота в 0.02 М растворе NaF равен $E_{\text{н.з}} = +0.19 \text{ В}$ (отн. в.э.) [11], а по данным [12] $E_{\text{н.з}}$ в 1 М H_2SO_4 равен 0.20 В (отн. в.э.).

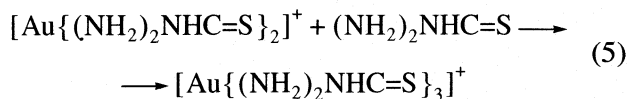
Из приведенных данных следует, что поверхность металлического золота в растворе ТСК заряжена положительно. Поэтому отрицательно заряженная сера и азот (в меньшей степени) в дисульфидном комплексе ТСК в двойном диффузионном слое в соответствии со схемой А ориентируются относительно положительно заряженной поверхности золота и адсорбируются на нем. Далее адсорбированный комплекс $[(\text{NH}_2)_2(\text{NH})_3\text{C}_2=\text{S}_2]_{\text{адс}}$ взаимодействует по реакции (3) с двумя атомами золота с образованием двух положительно заряженных дитиосемикарбазидных комплексов золота(I) $[\text{Au}\{(\text{NH}_2)_2\text{NHC=S}\}_2]_{\text{адс}}^+$ (для краткости обозначим $[\text{Au}(\text{ТСК})_2]^+$). Если воспользоваться представлениями, развитыми в работах [4, 5, 8–10], то структурную формулу комплекса $([\text{Au}(\text{ТСК})_2]^+)$ можно представить в виде схемы.

Схема Б

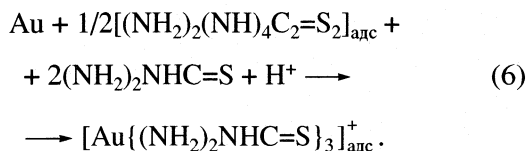


В результате электростатического отталкивания от положительно заряженной поверхности золота комплекса $[\text{Au}(\text{ТСК})_2]_{\text{адс}}^+$, имеющего положительный заряд, он десорбируется и диффундирует в глубь раствора. За пределами диффузионного

слоя дитиосемикарбазидный комплекс золота, по аналогии с серебром данными [5, 9–10], присоединяет еще один адденд



с образованием комплекса $[\text{Au}(\text{TCK})_3]^+$. Учитывая уравнение (2) получим уравнение реакции растворения золота с учетом реакции комплексообразования в объеме раствора ТСК



Для расчета констант нестойкости и координационных чисел тиосемикарбазидных комплексов золота(I) был использован электрохимический метод [13, 14]. Нами были измерены потенциалы золотого электрода а) в растворах ТСК + 0.0064 М AuCl_2^- , б) в растворах ТСК и в) в растворах AuCl_2^- , не содержащих ТСК. Измерение потенциалов золота проводили в герметичных стеклянных ячейках с хлорид серебряным электродом сравнения ($E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0.222$ В отн.н.в.э.) в атмосфере чистого аргона. Измерения показали, что потенциал золотого электрода, с практически полностью элиминированным диффузионным потенциалом, в растворах 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.160 и 1.0 М ТСК, содержащих 0.0064 М AuCl_2^- равен $E_{[\text{Au}(\text{TCK})]^+} = 0.522, 0.470, 0.448, 0.396, 0.373, 0.358^1$ и 0.300^2 В отн. н.в.э. соответственно. Потенциал золотого электрода ($\text{Au}(\text{I})/\text{Au}^0$) в хлоридных 1.5 М $\text{NaCl} + 0.2$ М HCl растворах, содержащих 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 и 1.0 М AuCl_2^- равен $E_{\text{Au}(\text{I})/\text{Au}} = 1.077, 1.029, 1.008, 0.959, 0.939$ и 0.871^3 В отн. н. в.э. соответственно. Сопоставление измеренных потенциалов с ПНЗ золота показывает, что поверхность золотого электрода в растворах ТСК и хлоридных растворах заряжена положительно. Разность потенциалов $\Delta E_1 = E_{\text{Au}(\text{I})/\text{Au}} - E_{[\text{Au}(\text{TCK})]^+} = 0.871 - 0.358^1 = 0.513$ В, а для случая $\ln c_{\text{TCK}} = 0$ $\Delta E_2 = E_{\text{Au}(\text{I})/\text{Au}} - E_{[\text{Au}(\text{TCK})]^+} = 0.871 - 300^2 = 0.571$ В. Используя полученные значения разности потенциалов при $\ln c_{\text{TCK}(\text{насыщ})} = 0$ (1) и при $\ln c_{\text{TCK}} = 0$ (2)

¹ Насыщенный водный раствор ТСК при 288 К.

² Получено экстраполяцией прямолинейной зависимости $E_{\text{Au}} - \ln c_{\text{Au}(\text{i})/\text{Au}, \text{TCK}}$ к значению $\ln c_{\text{TCK}} = 0$.

³ Получено также экстраполяцией зависимости $E_{\text{Au}} - \ln c_{\text{Au}^+}$ к значению $\ln c_{\text{Au}^+} = 0$.

рассчитали координационное число (p_i) комплексов, образующихся при растворении золота по реакции с тиосемикарбазидом в соответствии с уравнением [13, 14]

$$p_i = (zF/RT)(\Delta E_i/\Delta \ln c_{\text{TCK}}), \quad (7)$$

где z – число электронов, принимающих участие в реакции растворения золота, $z = 1$, F – число Фарадея; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура, (288 К); ΔE_i – разность потенциалов, равных $\Delta E_1 = 0.513$ В и $\Delta E_2 = 0.571$ В; $\Delta \ln c_{\text{TCK}}$ – интервал концентраций ТСК + 0.0064 М AuCl_2^- , $\Delta \ln c_{\text{TCK}} = 3.0$.

Расчет показал, что $p_1 = 2.99$ и $p_2 = 3.33$. Следовательно, полученные координационные числа близки к 3, что согласуется с уравнением реакции (6). Константы устойчивости (β_{p_i}) и нестойкости ($K_{\text{н}} = 1/\beta_{p_i}$) комплекса $[\text{Au}\{(\text{NH}_2)_2\text{NHC}=\text{S}\}_3]^+$ рассчитывали по известному уравнению [13]

$$\ln \beta_{p_i} = (zF/RT)(E_{\text{Au}(\text{I})/\text{Au}} - E_{\text{Au}/\text{TCK}} +$$

$$+ p_i RT/zF \ln c_{\text{Au}/\text{TCK}}), \quad (8)$$

где p_i – координационное число комплекса по ТСК, равное 3.0. Остальные параметры приведены выше.

При определении $E_{\text{Au}/\text{TCK}}$ использовали чистые растворы ТСК, а золотой электрод тщательно отмывали от следов ионов Au^+ и обезжиривали. Значение $E_{\text{Au}/\text{TCK}}$ определяли экстраполяцией прямолинейной зависимости $E_{\text{Au}/\text{TCK}} - \ln c_{\text{TCK}}$ к значению $\ln c_{\text{TCK}} = 0$. Расчитанные значения констант оказались равными: константа устойчивости $\beta_{p_3} = 3.31 \times 10^{11}$, нестойкости $K_{\text{н}} = 3.02 \times 10^{-12}$.

Используя разность потенциалов золота в хлоридном растворе $E_{\text{Au}(\text{I})/\text{Au}, \text{TCK}}$ ($E = 0.871$ В отн. н.в.э.) и в растворе 0.0064 М $\text{AuCl}_2^- + (1.0 \times 10^{-3} - 0.160)$ М ТСК ($E_{\text{Au}(\text{i})/\text{Au}, \text{TCK}} = 0.329$ В отн. в.э.) по уравнению

$$\ln K_p = (zF/RT)(E_{\text{Au}(\text{I})/\text{Au}} - E_{\text{Au}(\text{I})/\text{Au}, \text{TCK}}), \quad (9)$$

где z – число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции растворения серебра, $z = 1$, рассчитали константу окислительно-восстановительного равновесия реакции (6). Разность потенциалов ($E_{\text{Au}(\text{I})/\text{Au}} - E_{\text{Au}(\text{I})/\text{Au}, \text{TCK}}$) = $\Delta E_{\text{средн}} = 0.541$ В. Расчет K_p по уравнению (9) для 288 К показал, что $K_p = 2.95 \times 10^9$. Следовательно, равновесие реакции (6) в присутствии окислителя сильно сдвинуто вправо – в сторону образования комплексов $[\text{Au}(\text{TCK})_3]^+$. В исследуемых растворах тиосемикарбазид выполняет функцию только лиганда-комплексообразователя, сдвигая потенциал золота с $E_{\text{Au}(\text{I})/\text{Au}}^0 = 0.871$ В при $\ln[\text{Au}^+] = 0$ до

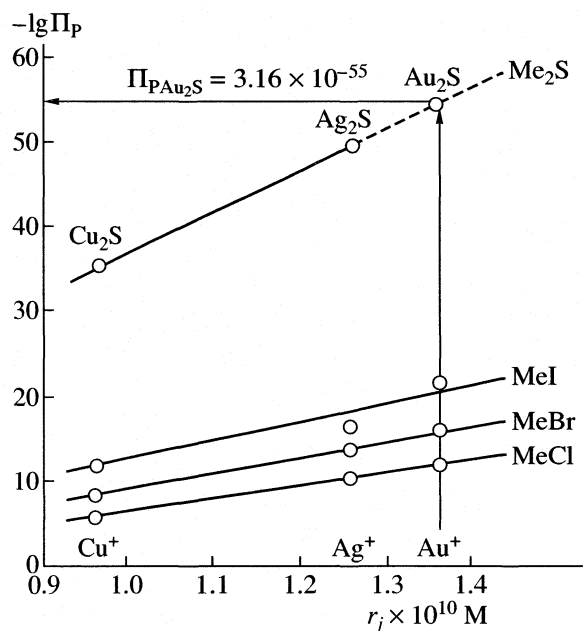


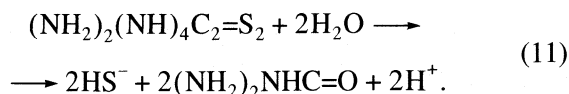
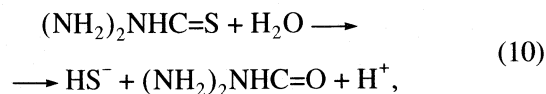
Рис. 4. Зависимости логарифмов произведения растворимости $\lg PP$ галогенидов и сульфидов элементов Ib-подгруппы от ионного радиуса.

$E_{Au(I)/Au, TCK}^{0,} = 0.300$ В при $\ln[0.0064 \text{ M AuCl}_2^- + \text{TCK}] = 0$, а при $\ln[\text{TCK}] = 0$ даже до $E_{Au(I)/Au, TCK}^{0,} = 0.212$ В отн. н.в.э. Сопоставление строения и термодинамических свойств тиосемикарбазидных комплексов золота $[\text{Au}(\text{TCK})_3]^+$ и тиокарбамидных (ТК) комплексов $[\text{Au}(\text{TK})_3]^+$ показывает, что тиосемикарбазидные и тиокарбамидные комплексы золота(I) имеют одинаковое количество лигандов и близкие значения констант равновесия [5, 15]. Отличие растворов ТСК от растворов ТК, по нашим данным, заключается в том, что растворы ТСК имеют кислую реакцию (рН 4.0), а растворы ТК – нейтральную (рН 6.95). Особенно возрастает кислотность растворов ТСК в присутствии окислителей, например FeCl_3 . Сходство же заключается в том, что ТСК и ТК образуют устойчивые (прочные) комплексы с теми металлами, сульфиды которых труднорастворимы в воде (имеют низкие значения произведения растворимости) [10].

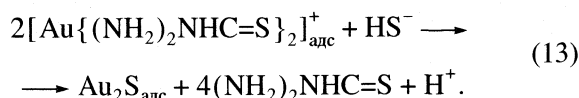
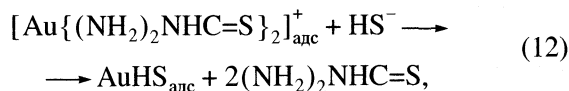
При смешивании растворов FeCl_3 и [ТСК] кислотность растворов повышается. Повышение кислотности в растворе $\text{FeCl}_3 - [\text{TCK}]$ обусловлено протеканием реакции (2) окисления молекулы ТСК, с образованием дисульфидного комплекса ТСК (ДС ТСК) $[(\text{NH}_2)_2(\text{NH})_3\text{C}_2=\text{S}_2]$ в результате отщепления двух протонов и образования сульфидной цепи $-\text{S}-\text{S}-$, в которой атомы серы приобрели отрицательные заряды (см. уравнение (2) и схему А). При выполнении функции восстанови-

теля молекула ДС ТСК последовательно присоединяет два электрона, отщепляемых двумя атомами золота, и два протона с образованием двух молекул ТСК, включающихся в качестве лигандов в комплексный ион $[\text{Au}(\text{TCK})_2]^+$.

Адсорбционные процессы ДС ТСК на поверхности золота приводят как к растворению золота, так и к деструкции молекул ТСК с образованием семикарбазида (аминокарбамида) $(\text{NH}_2)_2\text{NHC}=\text{O}$ и гидросульфид-ионов (HS^-) , по реакциям гидролиза, механизм которых можно представить следующими уравнениями:



Представленный механизм подобен механизму гидролиза гомолога ТСК – тиокарбамида, исследованном в работах [5, 6]. Далее, гидросульфид-ионы вступают в обменные реакции с молекулами $[\text{Au}\{(\text{NH}_2)_2\text{NHC}=\text{S}\}_2]_{\text{адс}}^+$ поверхностного слоя золота с образованием гидросульфидов и сульфидов золота:



Влажный сульфид золота Au_2S имеет серо-стальной цвет, а при нагревании до сухого состояния приобретает коричневый цвет. При нагревании до 513 К сульфид золота(I) разлагается на Au и S. Нами наблюдалось многократно, что торец диска из золота после контакта с раствором ТСК, тщательной промывки бидистиллятом воды и сушке при 383 К приобретал слегка коричневый цвет. Сульфид золота труднорастворим в воде и кислотах. Для расчета растворимости Au_2S в воде нами был использован метод сравнительного расчета физико-химических свойств, развитый профессором М.Х. Карапетьянцем [16]. Расчету растворимости Au_2S в воде предшествовал графический анализ зависимости логарифмов произведений растворимости ($\lg PP$ [17]) галогенидов металлов Ib-подгруппы Периодической системы Д.И. Менделеева MeX (где Me – Cu^+ , Ag^+ , Au^+ ; X – Cl^- , Br^- , I^-) от величины ионных радиусов r_i ($r_i \times 10^{10}$ м: $r_{\text{Cu}^+} - 0.96$; $r_{\text{Ag}^+} - 1.26$; $r_{\text{Au}^+} - 1.37$) [18]. Как видно из рис. 4, зависимость $\lg PP_{\text{MeX}} - r_i$ для галогенидов меди(I), серебра(I) и золота(I) линейна. Неко-

Параметры ЭОС при количественном анализе адсорбционной пленки на образце золота при различном времени травления аргоном высокой чистоты

Элемент	I	II	k	A	c_i , ат. %	$c_{\text{теор}}$, ат. %*
$\tau = 0.0$ мин, $[\text{Au/S}] = 4.53$						
Au	1978.0	1994	0.051	2541221	35.69	51.99
S	243.0	263.0	0.550	7342535	7.88	16.88
C	243.0	268.0	0.230	8847844	45.71	6.33
N	370.0	380.0	0.160	1911653	7.05	22.16
O	491.0	505.0	0.350	2178075	3.67	–
$\tau = 6.0$ мин, $[\text{Au/S}] = 8.36$						
Au	1979.0	1997	0.051	2645448	47.48	51.99
S	254.0	262.0	0.550	3412469	5.68	16.88
C	245.0	268.0	0.230	8495255	33.81	6.33
N	365.0	387.0	0.160	1358336	7.77	22.16
O	494.0	505.0	0.350	2013378	5.27	–
$\tau = 14.0$ мин, $[\text{Au/S}] = 18.45$						
Au	1982.0	2000.0	0.051	684757	79.52	51.99
S	141.0	149.0	0.550	399902	4.31	16.88
C	245.0	269.0	0.230	377603	9.72	6.33
N	373.0	391.0	0.160	82567	3.06	22.16
O	494.0	508.0	0.350	200506	3.39	–

Обозначения: I и II – максимальные и минимальные энергетические параметры, соответственно эВ, A – амплитуда спектра, k – коэффициент чувствительности при послойном ЭОС-анализе, c_i – содержание элементов в адсорбционной пленке (ат. %), $c_{\text{теор}}$ – теоретическое содержание компонентов в комплексном ионе $[\text{Au}(\text{TCK})]^+$; расчетное содержание водорода, равное 2.64 ат. %, в таблице не приведено (H – методом ЭОС не определяется).

торый разброс значений $\lg \text{PP}_{\text{MeX}}$ наблюдается лишь для иодидов серебра(I) и золота (I). Исходя из принципов развитых в [16] можно полагать, что для сульфидов металлов Ib-подгруппы Периодической таблицы Д.И. Менделеева также должна наблюдаться линейная зависимость $\lg \text{PP}_{\text{Me}_2\text{S}} - r_i$. На рис. 5 нанесены значения $\lg \text{PP}_{\text{Me}_2\text{S}}$ для сульфидов меди(I) и серебра(I) по данным [17]. Для получения значения $\lg \text{PP}_{\text{Au}_2\text{S}}$, прямая $\lg \text{PP}_{\text{Me}_2\text{S}} - r_i$ (где $\text{Me}_2\text{S} = \text{Cu}_2\text{S}, \text{Ag}_2\text{S}$) была экстраполирована до значения ионного радиуса золота(I). В итоге было получено значение $\lg \text{PP}$ для Au_2S , равное -54.5 . Исходя из полученной величины логарифма произведения растворимости Au_2S , были рассчитаны произведение растворимости Au_2S (3.16×10^{-55}) и его растворимость в воде $S_{\text{Au}_2\text{S}} = 6.81 \times 10^{-19}$ М. Следовательно, сульфид золота Au_2S обладает очень низкой растворимостью в воде и может образовывать адсорбционные сульфидсодержащие пленки на поверхности золота. Известно, что при избытке серы золото способно растворяться с образованием линейных фрагментов $[\text{S}-\text{Au}-\text{S}]$, в которых $d(\text{Au}-\text{S}) = 227$ пм [19].

С целью определения состава адсорбционных сульфидсодержащих пленок поверхность образцов золота анализировали методом ЭОС. На рис. 5 приведены электронные оже-спектрограммы (а), (б), (в) и микрофотографии (г), (д), (е) и (ж) адсорбционной пленки на поверхности золота, образующейся при контакте образца золота ($\tau = 60$ мин) с раствором ТСК, состава (М): ТСК – 0.04; FeCl_3 – 0.14; NH_4Br – 2.0; pH 0.25, $\omega = 150$ об/мин при 298 К и времени контакта $\tau = 60$ мин. Микрофотографии получены при 200- (г), 1000- (д), 2000- (е) и 3000-кратном (ж) увеличении. Как видно, адсорбционная пленка имеет мелкозернистую структуру. В противоположность структуре поверхностной адсорбционной пленки на серебре [4], на золоте кристаллы продуктов реакции не были выявлены даже при 3000-кратном увеличении. Очевидно, мелкокристаллическая структура адсорбционной пленки обуславливает слабую зависимость пассивации поверхности золота от времени контакта с раствором ТСК (см. рис. 3, кривые 2 и 3).

Количественный состав адсорбционной пленки, образующейся на золоте, определяли методом ЭОС послойно. При этом анализировали поверхностную пленку исходного образца без травления

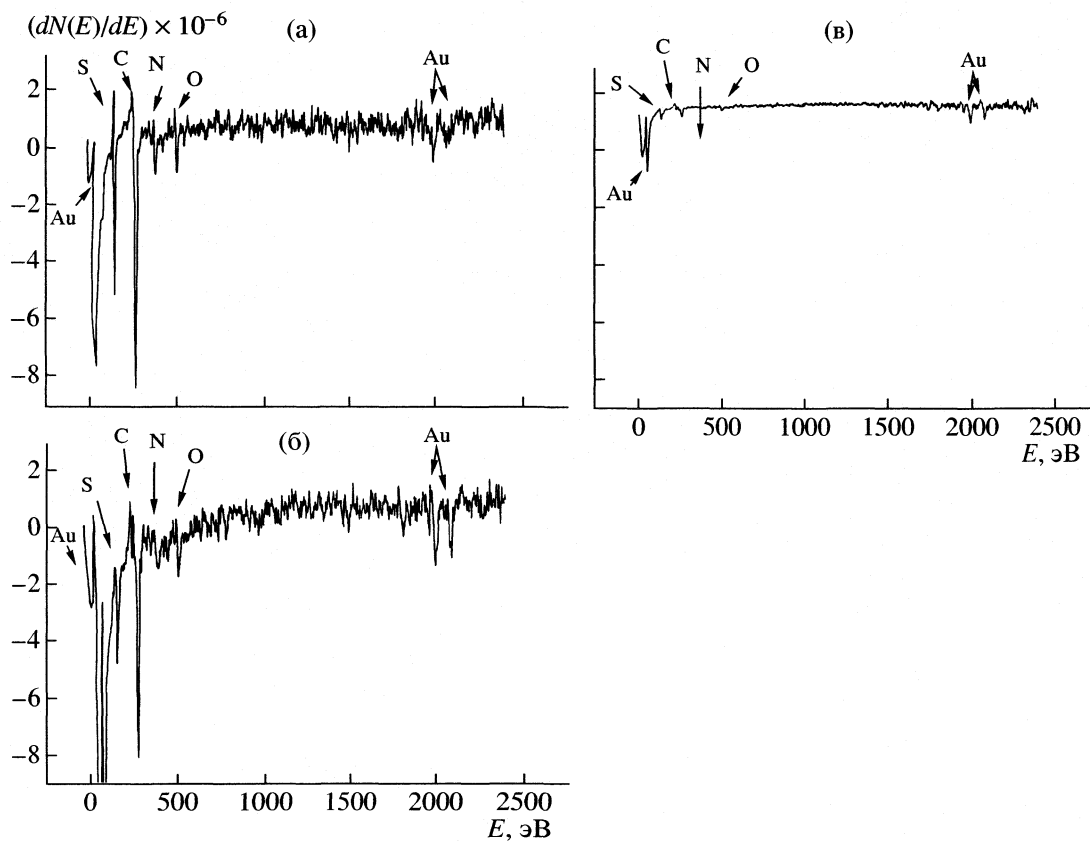


Рис. 5. Электронные оже-спектрограммы (а)–(в) и микрофотографии поверхностного адсорбционного слоя при $\times 200$ (г), $\times 1000$ (д), $\times 2000$ (е) и 3000-кратном увеличении (ж), образующегося при растворении золота в растворе ТСК (состав раствора и условия эксперимента приведены в тексте).

$\tau = 0.0$ мин (а) и после травления бомбардировкой ионами аргона (аргон высокой чистоты) в течение 6.0 мин (б) и 14 мин (в). В течение 6 мин с поверхности образца золота стравливали $\delta = 100 \pm 5 \text{ \AA}$, а в течение 14 мин – $\delta = 240 \pm 12 \text{ \AA}$ слоя пленки. Параметры количественного анализа адсорбционных пленок на поверхности образца золота при различном времени травления аргоном высокой чистоты приведены в таблице.

Как видно из таблицы и оже-спектрограмм, приведенных на рис. 5, а–в, в адсорбционной пленке при $\tau = 0.0$ на поверхности образца обнаружены золото, сера, углерод, азот и кислород. При бомбардировке поверхности в течение 6.0 мин амплитуда сигнала Au увеличивается по сравнению с $\tau = 0.0$, что обусловлено возрастанием его содержания в пленке. Содержание азота и углерода уменьшается в 1.1 и 1.35 раза соответственно. При этом, количество кислорода в пленке увеличивается в 1.43 раза – с 3.67 ат. % для исходной пленки, до 5.27 ат. % при $\tau = 6.0$ мин ($\delta = 100 \pm 5 \text{ \AA}$). Кислород в адсорбционной пленке может появиться в результате протекания реакций гидролиза (10) и (11) с образованием семикарбазида $((\text{NH}_2)_2\text{NHC}=\text{O})$. Наличие углерода и азота в пленке обусловлено адсорбцией дисульфидного комплекса ТСК (ДС ТСК), несущего отрицательный заряд. Возможно молекулы ДС ТСК адсорбируются на положительно заряженной поверхности золота планарно (фронтальной плоскостью), так как азот двух $\delta^-\text{NH}-\text{C}^{\delta+}<$ – групп имеет отрицательный заряд (см. схему А). На положительно заряженной поверхности золота могут сорбироваться те молекулы ТСК, которые находятся в таутомерном равновесии, образуя отрицательно заряженную серу $\text{H}\cdots\text{S}^{\delta-}$ и отрицательно заряженный азот двух фрагментов $\text{H}_2\text{N}^{\delta-}$ молекулы ТСК. Можно предположить, что планарное расположение адсорбируемых на поверхности золота молекул ДС ТСК также приводит к увеличению содержания углерода в пленке выше стехиометрического. Обнаруживаемый методом ЭОС на поверхности золота углерод имеет, очевидно, молекулярную форму (входит в состав ТСК или ДС ТСК), так как поверхность образца после опыта оставалась желтой, а после промывки бидистиллятом воды и сушки при 383 К приобретала, как указывалось выше, слегка коричневый цвет, характерный для Au_2S .

При увеличении времени бомбардировки поверхности образца золота до $\tau = 14.0$ мин содержание золота в пленке возрастает с 47.48 до 79.52 ат. % ($\delta = 240 \pm 12 \text{ \AA}$), а – серы, углерода, азота и кислорода, уменьшается. Причем содержание углерода уменьшается примерно в 3.5 раза – с 33.81 до 9.72 ат. %. Такое резкое изменение содержания углерода и увеличение содержания золота свидетельствует, что анализируемый слой близко прижимается к металлической поверхности золота.

Последнее подтверждается тем, что при травлении адсорбционной пленки образца в течение $\tau = 14.0$ мин по данным ЭОС захватывается 53% золота основы (см. теоретическое и практическое содержание золота в пленке, приведенное в таблице).

Атомное содержание серы значительно меньше стехиометрического для Au_2S и AuHS (таблица). Из экспериментальных данных следует, что отношение $[\text{Au}]/[\text{S}] \geq 2$ и при $\tau = 0.0, 6.0$ и 14.0 мин равно 4.53, 8.36 и 18.45 соответственно. Последнее может быть обусловлено более низкой реакционной способностью золота к ДС ТСК по сравнению с серебром. В случае серебра для AgHS наблюдалось отношение $[\text{Ag}]/[\text{S}]$ близкое к 1, а при образовании смеси AgHS и Ag_2S , равное 1.57 [4].

На поверхности золота в результате обменных реакций (12) и (13) образуется пленка сульфидов, которая приводит к пассивации поверхности. Величина энергии активации, равная 26.1 кДж/моль, свидетельствует о смешанном – диффузионном и кинетическом контроле скорости реакции растворения золота. Для определения диффузионной (ΔP_d) и кинетической (ΔP_k) составляющих процесса растворения золота в растворах ТСК использовали вращающийся дисковый электрод (ВДЭ). Методика эксперимента не отличалась от описанной нами для серебра [4]. Исследования изменения массы ВДЭ из золота проводили в растворах ТСК состава (М): ТСК – 0.04, FeCl_3 – 0.14, NH_4Br – 2.0 при 298 К и времени контакта с раствором в течение $\tau = 15$ мин. На рис. 5а показано изменение массы золотого электрода при контакте с раствором ТСК в зависимости от скорости вращения ВДЭ. Из данных рис. 6а видно, что при диффузионном ограничении ход кривой $\Delta P_{\text{Au}} - \omega^{1/2}$ стремится к предельному значению $\Delta P_{d\text{Au}} = 6.09 \times 10^{-6} \text{ М/см}^2$ (диффузионный режим). При больших скоростях растворение золота лимитируется скоростью химической реакции дисульфида ТСК с золотом поверхности электрода $\Delta P_{k\text{Au}}$ (кинетический режим). Области АВ и АВ' кривой $\Delta P_{\text{Au}} - \omega^{1/2}$ (рис. 6а) использовали для расчета порядка реакции по золоту (n) в соответствии с уравнением [20–22]

$$n = \frac{\ln[\text{BF}] - \ln[\text{AE}]}{(\ln[\text{CE}] - \ln[\text{AC}]) - (\ln[\text{DF}] - \ln[\text{BD}])} \quad (14)$$

В (14) подставляли длину соответствующих отрезков из данных рис. 6а, а том числе и помеченных штрихом. Расчет показал, что порядок реакции растворения золота в растворах ТСК в присутствии окислителя (0.16 М FeCl_3) дробный и равный от 0.15 до 0.90. Последнее обусловлено покрытием поверхности золота адсорбционными пленками, содержащими малорастворимый сульфид золота Au_2S , который является причиной

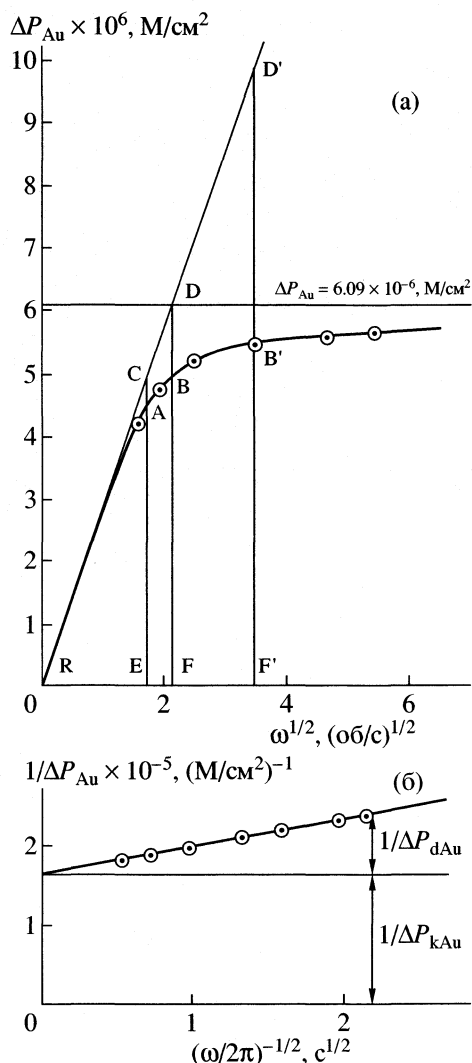


Рис. 6. Зависимости изменения массы образца золота и схемы определения порядка реакции растворения золота (а), кинетической ΔP_{kAu} и диффузионной составляющих ΔP_{dAu} (б) от скорости вращения электрода в растворе ТСК (составы растворов и условия эксперимента приведены в тексте).

пассивирования поверхности дискового электрода и, как следствие, ингибирования скорости растворения золота.

С целью определения величины кинетической составляющей в общей скорости растворения золота, отвечающей уравнению

$$1/\Delta P_{\Sigma Au} = 1/\Delta P_{kAu} + 1/\Delta P_{dAu}, \quad (15)$$

экспериментальные результаты обрабатывали в координатах $1/\Delta P_{\Sigma Au} - 1/(\omega/2\pi)^{1/2}$. В этом случае экспериментальные данные укладываются на прямую (рис. 6б). Полученная прямая $1/\Delta P_{\Sigma Au} - 1/(\omega/2\pi)^{1/2}$ отсекает на оси ординат при высоких значениях скорости вращения электрода отрезок $1/\Delta P_{\Sigma Au}$, равный при $1/(\omega/2\pi)^{1/2} = 0$ кинетической составля-

ющей процесса растворения золота $1/\Delta P_{kAu}$. Расчет показывает, что значение ΔP_{kAu} не зависит от скорости вращения электрода (ω), имеет постоянную величину, равную 6.09×10^{-6} М/см². Диффузионная составляющая ΔP_{dAu} является функцией скорости вращения электрода и равна $\Delta P_{dAu} = \Delta P_{kAu} \operatorname{tg} \alpha$ (при $(\omega/2\pi)^{-1/2} = \text{const}$). Из данных рис. 6б видно, что с увеличением скорости вращения электрода вклад диффузионной составляющей ΔP_{dAu} уменьшается и при $1/(\omega/2\pi)^{1/2} = 0$ полностью исчезает. Данные же рис. 6а, б и рис. 3 показывают, что изменяя гидродинамические параметры и температуру процесса можно управлять скоростью растворения золота в растворах ТСК в присутствии окислителя (в данном случае FeCl_3).

В заключение следует отметить, что скорость растворения золота в растворах ТСК при 298 К и $\omega = 150$ об/мин составляет 3.21×10^{-7} М/(см² с), что в 11 раз превышает скорость растворения золота в цианидных растворах, которая равна 2.9×10^{-8} М/(см² с) и 1.2×10^{-8} М/(см² с) [23]. Образование сульфидсодержащих адсорбционных слоев на поверхности золота, включающих Au_2S и AuHS , приводит к снижению скорости растворения золота во времени. Нам представляется, что скорость растворения золота в растворах ТСК можно значительно повысить. Для увеличения скорости растворения золота в растворы ТСК кроме окислителей следует вводить добавки реагентов-растворителей сульфидов и гидросульфидов золота (I) поверхностной адсорбционной пленки, которые бы ингибировали пассивацию поверхности золота. В качестве таких реагентов можно использовать, например, фосфаты, сульфиты, тиоцианаты натрия и аммония, Трилон Б, этилендиамин и др. Вопросу повышения скорости растворения золота в растворах ТСК и будет посвящено следующее сообщение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минеев Г.Г., Панченко А.Ф. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. М.: Metallurgia, 1994.
2. Воробьев А.Е., Глушак А.Д. Геохимия золота. Ресурсы и технологии России. М.: Изд-во Российского ун-та дружбы народов, 2000.
3. Стрыжко Л.С. Metallurgia золота и серебра. М.: "МИСИС", 2001.
4. Козин Л.Ф., Данильцев Б.И. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2158.
5. Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Богданова А.К. // Теорет. и эксперим. химия. 2002. Т.38, № 6. С. 377.
6. Козин Л.Ф., Богданова А.К. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С.711.
7. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. М.: Мир, 1985. 264 с.

8. Козин Л.Ф., Богданова А.К. // Теорет. и эксперим. химия. 2001. Т. 37. № 4. С. 251.
9. Торопова В.Ф., Кириллова Л.С. // Журн. неорганической химии. 1960. Т. 5. Вып. 3. С. 575.
10. Пилипенко А.Т., Пилипенко Л.А., Зубенко А.И. Органические реагенты в неорганическом анализе. Киев: Наукова думка. 1994. 336 с.
11. Хрущева Е.И., Казаринов В.Е. // Электрохимия. 1986. Т. 12. Вып.9. С.1262.
12. Хейфец В.Л., Красиков Б.С., Ротинян А.Л. // Там же. 1970. Т. 6. Вып. 7. С. 916.
13. Кравцов В.И., Красиков Б.С., Цвентарний Е.Г. Руководство к практическим работам по электрохимии. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1979. 216 с.
14. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Подловченко Б.И. и др. Практикум по электрохимии. М.: Высш. школа, 1991. 288 с.
15. Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Богданова А.К. // Теорет. и эксперим. химия. 2000. Т.36. № 5. С. 296.
16. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 404 с.
17. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
18. Куликов И.С. Изотопы и свойства элементов. Справочник. М.: Металлургия, 1990. 120 с.
19. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1981. 632 с.
20. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. Киев: Наукова думка, 1989. 464 с.
21. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов. Том. I. Киев: Наукова думка, 2002. 542 с.
22. Филиновский В.Ю., Плесков Ю.В. Кинетика сложных электрохимических реакций. М.: Наука, 1981. С.50.
23. Guzman L., Segara M., Chimenos J.M. et al. // Hydrometallurgy. 1999. В. 52. № 1. P. 21.

АДИАБАТИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ И СТРУКТУРНЫЕ
ПАРАМЕТРЫ ГИДРАТАЦИИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2005 г. В. Н. Афанасьев, А. А. Зайцев, Е. Ю. Тюнина, А. Н. Устинов

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vna@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 26.03.2004 г.

Предложен более строгий подход для количественного определения характеристик сольватации сильных электролитов в растворах на основе метода изоэнтропийного сжатия. Показана его реализация для водных растворов хлорида натрия в интервалах концентраций от 0.25 до 5.47 м и температур от 283.15 до 313.15 К.

Несмотря на многочисленные исследования растворов электролитов, до сих пор не существует удовлетворительного количественного описания их объемных свойств на основе учета взаимодействий ион–растворитель в широком диапазоне концентраций. Особый интерес представляет широкая концентрационная область до границы полной сольватации, где один компонент–растворитель находится в большом избытке, а при увеличении концентрации степень гидратации растворенного вещества уменьшается в результате перекрывания координационных сфер ионов. Однако сведения о степени сольватации различных соединений, полученные разными методами, носят достаточно противоречивый характер [1, 2]. Одним из способов, позволяющих с большой достоверностью оценивать сольватационные эффекты в растворах, может служить метод определения изоэнтропийной сжимаемости, поскольку скорость ультразвука удается измерить с весьма высокой точностью (0.001%), а плотность до 10^{-6} г/см³. Обычно применяемые для интерпретации ультразвуковых данных соотношения Дебая [3] и Пасынского [4], полученные исходя из предположения о несжимаемости ионного гидрата, справедливы лишь в самом грубом приближении. Возможность учета сжатия воды “связанной” в гидратные оболочки была показана Шио для состояния разбавленных растворов сахаров [5], Савицкасом и Ципарисом для электролитного раствора до границы полной гидратации [6].

Онори [7] предпринял попытку перевести ультраакустические исследования на молекулярный уровень. Однако следует отметить, что интерпретация одной из производных объема по давлению при постоянной энтропии раствора, полученная в этой работе (см. ниже), может поставить под сомнение анализ достигнутых результатов. Исследуя эту проблему, Бландмер [8–10] предложил термодинамически корректную процедуру оцен-

ки молярных параметров растворителя при постоянной энтропии раствора. Целью работы является применение более строгого подхода для количественного определения характеристик сольватации ионов электролита в растворах на основе метода адиабатического сжатия.

Модель раствора. Для описания ион-дипольных взаимодействий в гидратных комплексах ионов электролита используется модель, согласно которой каждый ион располагается в центре сферической, состоящей из молекул воды. Сфера включает молекулы воды, плотность и сжимаемость которой отличается от плотности и сжимаемости чистого растворителя. Предполагается, что гидратированные ионы и “свободный” растворитель образуют раствор, объем которого подчиняется правилу аддитивности

$$V_m = X_1^{cb} V_1^* + X_2 V_h, \quad (1)$$

где $V_m = (X_1 M_1 + X_2 M_2)/\rho$ – молярный объем раствора, M_1 и M_2 – молярные массы воды и электролита соответственно, X_1 и X_2 – начальные молярные доли воды и соли соответственно, $X_1^{cb} = (X_1 - hX_2)$ – молярная доля “свободной” воды, V_1^* и V_h – объемы одного моля чистой воды и одного моля гидратированной соли, h – число гидратации, под которым в данном случае понимается число молекул воды, входящих в гидратные оболочки катиона и аниона, у которых сжимаемость отличается от сжимаемости “свободного” растворителя. Знак “звездочка” характеризует чистый растворитель.

Дифференцируя уравнение (1) по давлению при условии постоянства энтропии раствора S_{aq} и пренебрегая зависимостью h от давления при условиях акустического эксперимента, получаем:

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_{S_{aq}} = (X_1 - hX_2) \left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_{S_{aq}} + X_2 \left(\frac{\partial V_h}{\partial P}\right)_{S_{aq}}. \quad (2)$$

Из трех частных производных уравнения (2) наибольший интерес представляет производная

$\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_{S_{aq}}$. Энтропия раствора не равна энтропии

чистого растворителя S_1^* и мы не можем полагать, как это было сделано Онори [7], что

$\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_{S_{aq}} = \left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_{S_1^*}$. Однако использование стандартной процедуры вычисления, включающей переход к другим переменным с помощью якобиана, позволяет связать эти величины. Удобным исходным пунктом рассмотрения может явиться термодинамически строгое уравнение

$$\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_{S_{aq}} = \left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_{S_1^*} + \left(\frac{\partial V_1^*}{\partial S_1^*}\right)_P \left(\frac{\partial S_1^*}{\partial P}\right)_{S_{aq}}. \quad (3)$$

Используя соотношения Максвелла и переход к переменным P и T первый множитель произведения стоящего в выражении (3) можно представить как

$$\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial S_1^*}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S_1^*} = \frac{\alpha_1^* V_1^* T}{C_{1p}^*}, \quad (4)$$

а второй множитель в виде

$$\left(\frac{\partial S_1^*}{\partial P}\right)_{S_{aq}} = \frac{\alpha_{aq} V_{aq} C_{1p}^* - \alpha_1^* V_1^* C_{aqp}}{C_{aqp}}, \quad (5)$$

где C_{1p}^* и C_{aqp} – молярные изобарные теплоемкости растворителя и раствора. Подставив (4) и (5) в (3) получим

$$\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_{S_{aq}} = \left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_{S_1^*} + \alpha_1^* V_1^* \left(\frac{\alpha_{aq} V_{aq} T}{C_{aqp}} - \frac{\alpha_1^* V_1^* T}{C_{1p}^*}\right), \quad (6)$$

с учетом того, что $\alpha_1^* V_1^* = \left(\frac{\partial V_1^*}{\partial T}\right)_P$, $\sigma_1^* = \frac{C_{1p}^*}{V_1^*}$ и

$\sigma_{aq} = \frac{C_{aqp}}{V_{aq}}$ последнее выражение принимает вид:

$$\left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_{S_{aq}} = \left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_{S_1^*} - \left(\frac{\partial V_1^*}{\partial T}\right)_P \left[\frac{T\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{T\alpha_{aq}}{\sigma_{aq}}\right], \quad (7)$$

где $\sigma = C_p/V$ – изобарная теплоемкость на единицу объема раствора (σ_{aq}) и растворителя (σ_1^*), а производная объема по температуре при постоянном давлении выражает молярное тепловое расширение раствора α_{aq} и растворителя α_1^* . Подставив

полученное выражение в уравнение (2), получаем следующее соотношение:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_{S_{aq}} &= (X_1 - hX_2) \left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_{S_1^*} - \\ &- (X_1 - hX_2) \left(\frac{\partial V_1^*}{\partial T}\right)_P \left[\frac{T\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{T\alpha_{aq}}{\sigma_{aq}}\right] + X_2 \left(\frac{\partial V_h}{\partial P}\right)_{S_{aq}}. \end{aligned} \quad (8)$$

С учетом изоэнтروпийной молярной сжимаемости раствора и растворителя, уравнение (8) может быть преобразовано к виду

$$\begin{aligned} K_{S_{aq}} &= (X_1 - hX_2) K_{S,1}^* + (X_1 + hX_2) \alpha_1^* V_1^* T \times \\ &\times \left[\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_{aq}}{\sigma_{aq}}\right] + X_2 K_{S,h}, \end{aligned} \quad (9)$$

где величины $K_{S_{aq}} = \beta_{S,m} V_m = \left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_{S_{aq}}$, $K_{S,1}^* =$

$= \beta_1 V_1^* = \left(\frac{\partial V_1^*}{\partial P}\right)_{S_1^*}$, и $K_{S,h} = \beta_{S,h} V_h = -\left(\frac{\partial V_h}{\partial P}\right)_{S_{aq}}$ явля-

ются молярными изоэнтропийными сжимаемостями раствора, чистого растворителя и гидратного комплекса. Поскольку кажущаяся молярная адиабатическая сжимаемость определяется соотношением $\Phi_{K,S} = [K_{S_{aq}} - X_1 K_{S,1}^*]/X_2$, то, подставив уравнение (9) и, вводя новую переменную $Y_{K,S}$, получим

$$Y_{K,S} = -h \left(K_{S,1}^* + \alpha_1^* V_1^* T \left[\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_{aq}}{\sigma_{aq}} \right] \right) + K_{S,h}, \quad (10)$$

где $Y_{K,S} = \Phi_{K,S} - \left(\frac{X_1}{X_2}\right) \alpha_1^* V_1^* T \left(\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_{aq}}{\sigma_{aq}}\right)$ или в форме линейной зависимости:

$$Y_{K,S} = -h[\theta_{K,S}] + K_{S,h}, \quad (10a)$$

где $\theta_{K,S} = K_{S,1}^* + \alpha_1^* V_1^* T \left[\frac{\alpha_1^*}{\sigma_1^*} - \frac{\alpha_{aq}}{\sigma_{aq}}\right]$.

Это уравнение позволяет более строго, чем это было сделано, например, в работе [7], определить значения чисел гидратации ионов электролита (h) и молярные изоэнтропийные сжимаемости образуемых гидратных комплексов ($K_{S,h}$). С ростом концентрации электролита, как известно, происходит перекрытие гидратных сфер ионов, которое сопровождается уменьшением чисел гидратации ионов электролита и молярной сжимаемости гидратного комплекса. Величину $K_{S,h}$ можно представить состоящей из двух вкладов:

$$K_{S,h} = K_{S,2h} + hK_{S,1h}, \quad (11)$$

где $K_{S,2h}$ – молярная сжимаемость полости, содержащей стехиометрическую смесь ионов электро-

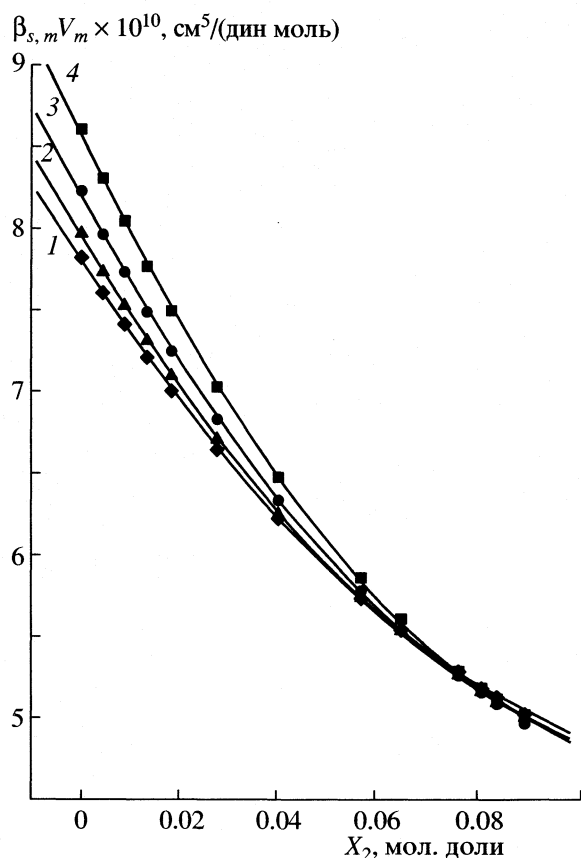


Рис. 1. Концентрационные зависимости молярной изэнтропийной сжимаемости водных растворов NaCl при разных температурах: 10 (1), 20 (2), 30 (3) и 40°C (4).

лита без гидратной сферы, $K_{S,1h}$ – молярная сжимаемость воды в гидратной оболочке. В этом случае коэффициент изэнтропийной сжимаемости гидратного комплекса выражается как

$$\beta_{s,h} = K_{S,h}/V_h, \quad (12)$$

где $V_h = V_{2h} + hV_{1h}$.

Комбинация уравнений (1), (11) и (12) дает возможность определения собственного объема стехиометрической смеси ионов без гидратной оболочки (V_{2h}) и мольного объема воды в гидратной сфере ионов (V_{1h}). Таким образом, кажущийся мольный объем растворенного вещества в воде может быть представлен следующим уравнением:

$$\Phi_{V,2} = V_{2h} - h(V_{m,1}^* - V_{1h}), \quad (13)$$

где $(V_{m,1}^* - V_{1h})$ – величина, называемая объемным сжатием.

В соответствии с ранее использованной моделью для галогенидов, нитратов, раданидов, тиосульфатов щелочных и некоторых переходных металлов, кислот и щелочей было показано [7, 11–15], что молярная сжимаемость гидратного ком-

плекса ($\beta_{S,h}V_h$) мала по сравнению с величиной ($h\beta_{S,1}^*V_1^*$) для чистой воды $\Phi_{K,S} = h\beta_{S,1}^*V_1^* + \beta_{S,h}V_h$. Поэтому представлялось целесообразным исследовать не концентрационную зависимость ($\Phi_{K,S}$) при постоянной температуре, а зависимость кажущейся молярной сжимаемости от температуры при фиксированных значениях концентрации растворенного вещества. Температурная зависимость ($\Phi_{K,S}$) в этом случае передавалась через величину молярной изэнтропийной сжимаемости чистой воды. В настоящей работе величина $Y_{K,S}$ выполняет роль функции ($\Phi_{K,S}$), а $\theta_{K,S}$ аналогична величине β_1V_1 с соответствующими поправками. Поэтому подход позволяет рассматривать уравнение (10), как основное соотношение для определения характеристик гидратного комплекса в растворах. Используемая ими модель показывает независимость чисел гидратации от давления и температуры. Как будет показано дальше, такое предположение является справедливым в исследованном нами интервале условий.

Гидратация хлорида натрия. Результаты реализации изложенного подхода продемонстрированы в данной работе на примере водных растворов хлорида натрия. Основные требования, предъявляемые к выбору объекта исследования, заключались в необходимости диссоциации электролита при его растворении в воде и наличии прецизионных значений плотности (ρ) [16], скорости ультразвука (u) [17], коэффициента теплового расширения (α) и изобарной теплоемкости (C_p) [18]. Целью исследования являлось определение границ применимости установленной закономерности (уравнение 10).

Анализ полученных результатов показал, что в изученной области температур молярная адиабатическая сжимаемость ($\beta_{S,m}V_m = K_{S,m}$) раствора NaCl в воде монотонно понижается с ростом концентрации электролита вследствие электростатического поля ионов. Как видно из рис. 1, на зависимостях $\beta_{S,m}V_m = f(X_2)$ имеет место инверсия молярной сжимаемости и смена знака температурного коэффициента: при $X_2 < 0.079$ мол. дол. величина $\partial(\beta_{S,m}V_m)/\partial T < 0$, а при $X_2 > 0.079$ мол. дол. значение $\partial(\beta_{S,m}V_m)/\partial T > 0$. Причину такого поведения исследуемого водного раствора следует искать в особенностях строения воды. Подобный характер зависимости $\beta_{S,m}V_m = f(X_2)$ наблюдается в водных растворах LiCl, RbCl, NaNO₃, Na₂SO₄, KSCN и других [11–15].

В условиях изэнтропийного сжатия изменение величины $Y_{K,S}$ для NaCl в воде при фиксированных значениях концентрации подчиняется уравнению (10). На рис. 2 представлена зависимость $Y_{K,S} = f(\theta_{K,S})$, которая в изученном температурном интервале носит линейный характер ($R > 0.998$), тем

самым, подтверждая независимость величин h и $K_{S,h}$ от температуры. Полученные значения h и $K_{S,h}$ (табл. 1) понижаются с увеличением концентрации NaCl, что может свидетельствовать об участии гидратных комплексов ионов в изменении объемных свойств раствора при растворении электролита в воде.

С ростом концентрации электролита значения h меняются от 21.9 до 10.8. Уменьшение чисел гидратации ионов NaCl обусловлено, прежде всего, перекрыванием гидратных сфер ионов, что позволяет аппроксимировать концентрационную зависимость логарифмическим соотношением ($R > 0.999$):

$$\ln h = \ln h^0 - kX_2, \quad (14)$$

где k – константа, выражающая концентрационную зависимость h от X_2 ; h^0 – число гидратации ионов при бесконечном разбавлении раствора, которое для водных растворов NaCl составляет $h^0 = 22.5$. Отмеченная инверсия наблюдается и для ряда других свойств, например, на зависимости плотности энергии акустического поля (ρu^2) от концентрации X_2 . Поскольку величина ρu^2 существенным образом определяется потенциалом сил отталкивания [19], их значения возрастают с увеличением концентрации электролита. На этой границе существенно изменяется роль растворителя, переходя от взаимодействия растворенного вещества со “свободной” водой (до границы полной гидратации) к конкуренции за растворитель после границы полной сольватации. Ион-ионное взаимодействие электролита после границы полной сольватации приводит к постепенному вытеснению растворителя из внутренней координационной сферы ионов, который и используется для гидратации последующих порций электролита. Раствор существует как до границы полной гидратации, так и после этой границы. Таким образом, $\Delta X_1 = X_1 - hX_2$ является мольной долей некоординированной воды до границы полной сольватации, и мольной долей воды, вытесненной из гидратных сфер после границы полной гидратации за счет ион-ионного взаимодействия (при этом, на границе полной сольватации $\Delta X_1 = 0$). Полученные результаты позволяют сделать заключение о более строгом определении границы полной гидратации в растворах электролитов.

Изменение мольной изоэнтропийной сжимаемости гидратных комплексов ионов NaCl ($K_{S,h}$) от изменения чисел их гидратации (h) описывается линейной функцией ($R > 0.999$) в соответствии с уравнением (11). Постоянство величины $K_{S,1h}$ при изменении h позволяет считать мольную изоэнтропийную сжимаемость воды в гидратных сферах не зависящей ни от концентрации, ни от температуры в изученной области параметров состояния. Полученная величина $K_{S,1h} = 6.28 \times 10^{-10} \text{ см}^5/(\text{дин моль})$ меньше, чем чистой воды

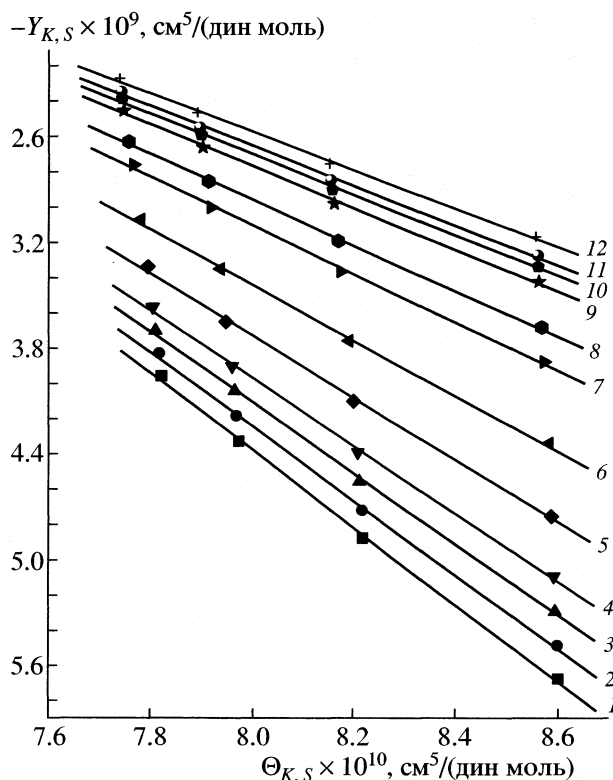


Рис. 2. Зависимости производной по давлению кажущейся мольной изоэнтропийной сжимаемости $Y_{K,S}$ для NaCl в воде от параметра $\Theta_{K,S}$ при различных концентрациях (нумерация соответствует концентрациям, указанным в табл. 1).

($K_{S,1}^* = 8.06 \times 10^{-10} \text{ см}^5/(\text{дин моль})$ при 298.15 K), что указывает на наличие сильных взаимодействий в гидратных сферах ионов растворенного вещества. Таким образом, основной вклад в изменение мольной сжимаемости гидратного комплекса электролита с концентрацией также принадлежит изменению чисел гидратации h .

В рамках рассматриваемой модели изотермы кажущегося мольного объема NaCl в воде определяются изменением чисел гидратации электролита при увеличении его концентрации в соответствии с уравнением (13). Линейный характер уравнения (13) ($R > 0.999$) свидетельствует о независимости объемного сжатия растворителя ($V_1^* - V_{1h}$) и объема полости (V_{2h}), занятой стехиометрической смесью ионов, от концентрации (рис. 3). С ростом температуры наблюдается понижение величины ($V_1^* - V_{1h}$) и некоторое возрастание значений V_{2h} (табл. 2).

Состояние воды в гидратной сфере ионов отличается от ее состояния в чистой воде. Подход позволяет определить свойства гидратной воды – мольный объем (V_{1h}) и изоэнтропийную сжимаемость ($\beta_{S,1h}$). Полученные значения V_{1h} и $\beta_{S,1h}$

Таблица 1. Значения молярной изоэнтропийной сжимаемости гидратных комплексов ионов NaCl и чисел их гидратации при разных концентрациях в интервале температур от 10 до 40°C

№	X_2 , мол. доли	$K_{S,h} \times 10^9$, см ⁵ /(дин моль) [8]	$K_{S,h} \times 10^9$, см ⁵ /(дин моль) [7]	h [8]	h [7]
1	0.00452	13.17	12.4	21.9	21.1
2	0.00876	12.61	11.92	21.1	20.3
3	0.0134	12.01	11.42	20.1	19.5
4	0.01839	11.42	10.91	19.2	18.7
5	0.02791	10.38	10.01	17.6	17.2
6	0.04048	9.21	8.97	15.8	15.6
7	0.05727	7.91	7.81	13.8	13.7
8	0.06520	7.39	7.34	12.9	12.9
9	0.07651	6.73	6.73	11.9	11.9
10	0.8081	6.51	6.52	11.5	11.5
11	0.08377	6.36	6.38	11.3	11.3
12	0.08918	6.09	6.13	10.8	10.9

меньше, чем V_1^* и $\beta_{S,1}^*$ чистой воды, что указывает на объемное сжатие окружающей ионы воды в изученном температурном интервале. Интересно отметить возрастающий характер функции $V_{lh} = f(T)$

и убывающий – $\beta_{S,1h} = f(T)$. Это подтверждает факт независимости от температуры их произведения ($\beta_{S,1h} V_{lh}$), называемого молярной изоэнтропийной сжимаемостью воды в гидратных сферах ионов ($K_{S,1h}$). Сопоставление температурных зависимостей величин V_{lh} , полученных для водного раствора NaCl, и значений V_1^* чистой воды при разных давлениях показало (рис. 4), что среднее давление при температуре 25°C в гидратных сферах ионов NaCl составляет величину порядка 400 атм.

Таким образом, в данной работе на основе строгого подхода к интерпретации частных производных в уравнении (2) и метода адиабатического сжатия предложено уравнение для количественного описания объемно-упругих свойств растворов электролитов и исследования процесса сольватации. Показана его реализация для водных растворов хлорида натрия в широком интервале концентраций и температур, что позволило количественно оценить свойства гидратных сфер ионов: числа гидратации (h), молярную сжимаемость ($K_{S,1h}$), молярный объем (V_{lh}), собственную сжимаемость воды в гидратной сфере (β_{lh}), объем растворенного вещества без гидратных оболочек (V_{2h}). Показано, что изменение чисел гидратации, входящих в состав образуемых гидратных комплексов электролита, определяется изменением концентрации растворенного вещества, а темпе-

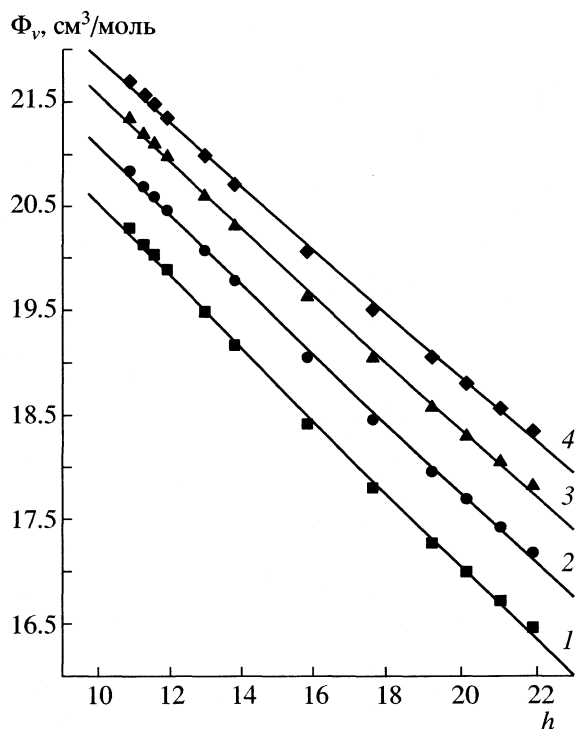


Рис. 3. Зависимость кажущегося молярного объема Φ_v для NaCl в воде от чисел его гидратации при разных температурах. Обозначения см. рис. 1.

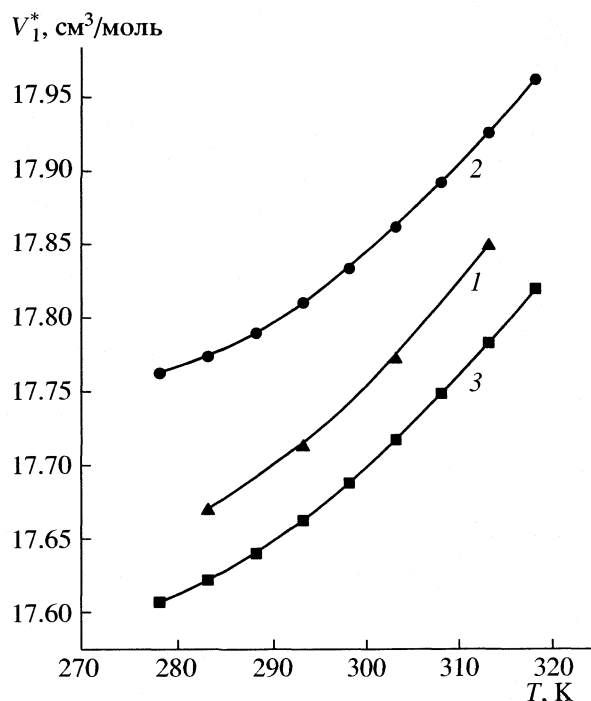


Рис. 4. Температурные зависимости молярного объема воды в гидратных сферах ионов хлорида натрия (1) и молярного объема воды при давлениях 300 (2) и 500 (3) атм.

Таблица 2. Значения объемного сжатия ($V_1^* - V_{1h}$, см³/моль), полости стехиометрической смеси ионов V_{2h} (см³/моль) и свойств гидратной воды при изменении температуры от 10 до 40°C

$t, ^\circ\text{C}$	$(V_1^* - V_{1h}), [8]$	$(V_1^* - V_{1h}), [7]$	$V_{2h}, [8]$	$V_{2h}, [7]$	$V_{1h}, [8]$	$V_{1h}, [7]$	$\beta_{S, 1h} \times 10^{11},$ см ² /дин [8]	$\beta_{S, 1h} \times 10^{11},$ см ² /дин [7]
10	0.348	0.377	24.01	24.36	17.67	17.64	3.612	3.480
20	0.333	0.361	24.41	24.74	17.71	17.68	3.602	3.470
30	0.320	0.347	24.77	25.09	17.77	17.75	3.590	3.460
40	0.305	0.331	24.96	25.27	17.85	17.82	3.575	3.442

ратуру следует рассматривать как фактор, оказывающий влияние на процесс гидратации, прежде всего, через изменение структуры растворителя. Рассмотрен способ определения границы полной гидратации в водных растворах сильных электролитов. Сравнение данных о числе гидратации, определенных с учетом подхода Бландамера, показало, что допущение, сделанное в работе Онори, приводит к ошибке определяемых величин менее 5% (табл. 1 и 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ohtaki H. // Monatshefte fur Chemie. 2001. V. 132. P. 1237.
2. Hinton J.E., Amis E.S. // Chem. Rev. 1971. V. 71. P. 627.
3. Debye P. // Festschrift. H. Zangger. 1935. V. 2. S. 877.
4. Пасынский А. // Журн. физ. химии. 1938. Т. 11. С. 606.
5. Shiio H. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 1. P. 70.
6. Савицкас Р.И., Ципарис Н.П. // Акустич. журн. 1977. Т. 23. № 3. С. 471.
7. Onori G. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 1. P. 510.
8. Blandamer M.J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. V. 94. № 8. P. 1045.
9. Davis M.I., Gouheret G., Reis J.C.R., Blandamer M.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 4555.
10. Blandamer M.J., Davis M.I., Douheret G., Reis J.C.R. // Chem. Soc. Rev. 2001. V. 30. P. 8.
11. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 3. С. 386.
12. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю., Рябова В.В. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1192.
13. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю. // Изв. АН. Сер. химическая. 2003. № 2. С. 322.
14. Афанасьев В.Н., Тихомиров С.Ю. // Журн. струк. химии. 2003. Т. 44. № 6. С. 1081.
15. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю. // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 2004. Т. 47. В. 1. С. 56.
16. Novotný P., Söhnel O. // J. Chem. Eng. Data. 1988. V. 33. № 1. P. 49.
17. Millero F.J., Ricco J., Schreiber D.R. // J. Sol. Chem. 1982. V. 11. № 10. P. 671.
18. Clarbe E., Colin W., Geew D.N. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. № 2. P. 566.
19. Белинский Б.А. // Применение ультразвуки к исследованию вещества. М.: ВЗМИ, 1977. Вып. 29. С. 75.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 544.034

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

© 2005 г. В. Ю. Зицерман*, К. С. Стоилкович**, А. М. Бережковский***,
С. М. Безруков**, ****

*Российская академия наук, Теплофизический Центр, Институт высоких температур, Москва

**Laboratory of Physical and Structural Biology, NICHD, National Institutes of Health, Bethesda, MD 20892

***Mathematical and Statistical Computing Laboratory, CIT, National Institutes of Health, Bethesda, MD 20892

****Российская академия наук, Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,
Гатчина, Ленинградская область

E-mail: vzl941@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.2004 г.

Приведены новые данные по электропроводности и вязкости водных растворов полиэтиленгликоля. Эти данные использованы как опорные при исследовании ионных каналов биомембран. Обнаружено, что в широком диапазоне концентраций и молекулярных масс полимера проводимость не зависит от молекулярной массы для достаточно длинных и обнаруживает слабую зависимость для коротких цепей. Проведено обсуждение ряда моделей, предлагаемых в литературе для общей задачи о диффузии пробной частицы (трассера) в полимерных растворах. Выполнен качественный анализ процессов, ответственных за снижение подвижности ионов, объясняющий ее слабую чувствительность к длине полимерной цепи. Показано, что для интерпретации экспериментов применима концепция микровязкости, которая растет с добавлением полимера значительно слабее, чем обычная (макроскопическая) вязкость. Предложена простая эмпирическая формула, описывающая зависимость проводимости от концентрации полимера.

Водно-солевые растворы полиэтиленгликоля (ПЭГ) в последние годы активно используются для изучения ионных каналов биомембран по реакции тока на появление в канале макромолекул [1–5]. Обработка экспериментов базируется на опорных данных по изменению проводимости в объеме при добавлении в раствор молекул ПЭГ. В исследованиях используются водно-солевые растворы ПЭГ, проводимость которых определяется видом соли и ее концентрацией, концентрацией полимера и его молекулярной массой M . Сложившейся практике измерений отвечает выбор в качестве соли KCl при концентрации 0.1 M

и комнатной температуре раствора. Проводимость тогда зависит от двух параметров: концентрации ПЭГ, определяемой, например, через его долю (по массе)

$$c = m_{\text{ПЭГ}} / (m_{\text{ПЭГ}} + m_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (1)$$

и молекулярной массы полимера M . В табл. 1 приведены опытные данные по проводимости раствора, отнесенной к проводимости чистого электролита σ/σ_0 , а также значения вязкости раствора, отнесенной к вязкости растворителя η/η_0 .

Таблица 1. Проводимость и вязкость водно-солевого раствора ПЭГ-300 (I), ПЭГ-600 (II), ПЭГ-2000 (III), ПЭГ-4600 (IV) и ПЭГ-10000 (V), отнесенные к значениям соответствующих свойств раствора, не содержащего ПЭГ

c	σ/σ_0					η/η_0				
	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
0.05	0.85	0.84	0.84	0.83	0.83	1.21	1.28	1.53	2.08	3.24
0.09	0.73	0.72	0.72	0.71	0.71	1.43	1.59	2.19	3.47	6.65
0.15	0.58	0.56	0.55	0.54	0.55	1.85	2.21	3.76	6.87	15.94
0.24	0.38	0.37	0.35	0.35	0.34	2.81	3.69	7.5	16.67	47.45
0.33	0.24	0.22	0.21	0.2	0.2	4.38	6.02	14.18	37.15	124.23

Примечание. Для сокращения объема приведены данные только для пяти концентраций. В действительности измерения авторов [6] были проведены в 14 точках в интервале от 0 до 33 мас. %. Последующая обработка выполнена с учетом всех точек.

Анализ данных указывает на две интересные закономерности: 1) проводимость слабо меняется с изменением M ; 2) сильное увеличение вязкости растворителя по мере роста M (при $c = \text{const}$) не сопровождается пропорциональным снижением проводимости, что, казалось бы, следует из правила Вальдена [7]

$$\sigma\eta = \text{const.} \quad (2)$$

В работе [6] данные авторов по проводимости сопоставлялись с представленными в других работах [8, 9], где для растворов ПЭГ демонстрировались примерно те же зависимости, в частности слабое изменение проводимости и самодиффузии воды с удлинением полимерной цепи. Похожие закономерности наблюдались и в работах [10, 11], где изучалось изменение диффузии воды в растворах ПЭГ и сахаридов.

Вопрос о подвижности иона – часть более общей задачи о диффузии малой пробной частицы (трассер) в полимерном растворе. Эта проблема активно изучалась для произвольных систем трассер/растворитель/полимер при очень широкой вариации размеров и природы трассера, молекулярной массы и концентрации полимера, типа растворителя и других факторов (подробную библиографию см. в [12–14]). Общей теории для всего многообразия изученных систем не создано, хотя предложено несколько концепций, проясняющих механизм транспорта и связь коэффициента диффузии трассера с параметрами задачи: (c , M) и гидродинамическим радиусом трассера (R).

Цель работы – проанализировав эти концепции, выделить приложимые к задаче о подвижности иона в растворе ПЭГ и получить ответ на основные вопросы: о концентрационной зависимости проводимости, о причинах слабой чувствительности свойств к длине полимерной цепи, о характере и причинах отклонений от правила Вальдена (2) или эквивалентного соотношения Стокса–Эйнштейна.

МИКРОВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ

Для интерпретации явлений, связанных с диффузией трассера, широко привлекается концепция *микровязкости* (η_{micro}), которая характеризует трение одиночной частицы в микрогетерогенной среде. Формально ее можно связать с изменением коэффициента диффузии

$$\eta_{\text{micro}}/\eta_0 = D_0/D, \quad (3)$$

где η_0 – вязкость чистого растворителя, D и D_0 – коэффициенты диффузии в растворе и растворителе. Для полимеров или гелей обычная вязкость определяется зацеплением полимерных цепей, в то время как диффузия трассеров (и микровязкость) чувствительна только к ближайшему ок-

ружению и потому не меняется при постоянном числе мономерных звеньев. Наблюдаемое замедление роста микровязкости при добавлении полимера по сравнению с ростом обычной вязкости означает, что динамика трассера не чувствительна к процессам на макроскопических масштабах. Тогда, согласно (3), скорость диффузии снижается медленнее, чем растет вязкость η , что означает нарушение правила Стокса–Эйнштейна: $D\eta = \text{const} = D_0\eta_0$.

Подобные явления давно описаны [15–22], причем не только для полимерных, но и для низкомолекулярных жидкостей; первая из известных нам работ [15] относится к 1908 г. Как правило, отставание в снижении подвижности пытаются учесть степенной зависимостью $D \propto \eta^{-\alpha}$ с показателем $\alpha < 1$, что эквивалентно условию $\eta_{\text{micro}} \propto \eta^\alpha$. Например, для простых электролитов типа KCl в растворах сахарозы [16] снижение подвижности хорошо передает показатель степени 0.7, близкое значение 0.66 принято в работе [17] для проводимости в растворе поливинилового спирта. Близкие значения α были выявлены в растворах неэлектролитов при измерении коэффициента диффузии ксенона в водных растворах сахарозы [19] и в ряду n -алканов (от n -пентана до n -гексадекана) [20]. При таких значениях показателя невозможно объяснить наблюдаемое отсутствие влияния молекулярной массы ПЭГ на проводимость.

В работе [21] влияние вязкости изучали для набора добавляемых в водный раствор веществ с различной молекулярной массой: этиленгликоль ($M = 62$), глюкоза ($M = 180$), сахароза ($M = 342$), ПЭГ ($M = 4000$), сыворотка бычьего альбумина ($M = 68000$). Коэффициент диффузии трассера (молекула T_2O) менялся с вязкостью по тому же закону, но с показателем α , который зависел от соотношения масс трассера (M_T) и молекул добавленного вещества (M), $\alpha \propto (M_T/M)^{1/3}$. Так, если показатель для этиленгликоля составлял 0.46, то для ПЭГ–0.176, а для сыворотки бычьего альбумина всего 0.063. Тем самым, показано, что для высокомолекулярных веществ вязкостная зависимость подвижности трассера резко ослаблена, а следовательно, ослаблена и чувствительность к длине полимерной цепи. Однако это не может объяснить наблюдаемое в [6] слабое изменение подвижности при изменении M от 300 до 10000.

Тот факт, что диффузионное поведение трассера существенно зависит от параметра M_T/M , подтверждено в работе [23], где изучалась диффузия трассера в водном растворе декстрана, и независимость от M наблюдалась при $M_T/M \ll 1$.

ОБОБЩЕННОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ДИФФУЗИИ ТРАССЕРА

Для количественных оценок автор [24, 25], на основании данных для множества полимеров, растворителей и трассеров, предложил обобщенное уравнение

$$D/D_0 = \exp(-\alpha c^v M^{\gamma} R^{\delta}), \quad (4)$$

где $v = 0.5-1$, $\gamma \approx 0.8$, $\delta \approx 0$. В основном эти данные относятся к области полуразбавленных растворов, причем размеры трассеров, как правило, были соизмеримы или больше, чем характерный масштаб полимерной сетки ξ .

Предсказания модели резко расходятся с тем, что наблюдалось для растворов ПЭГ: согласно (4), в подвижности трассера отчетливо наблюдается зависимость от молекулярной массы и неаналитическая зависимость при низких концентрациях типа

$$D/D_0 \approx 1 - \text{const} \times c^v \quad (5)$$

с показателем $v < 1$. Значительная часть обсуждаемых в данной работе результатов (табл. 1) относится к диапазону параметров (c и M), который соответствует полуразбавленному раствору. В этом можно убедиться, используя оценку [26] $c^* = 1.5/[\eta]$, где c^* – концентрационная граница полуразбавленного раствора и $[\eta]$ – характеристическая вязкость, значения которой представлены в справочнике [27]. Для ПЭГ-300 весь диапазон концентраций соответствует разбавленному раствору, для ПЭГ-10000 – полуразбавленному, а для промежуточных образцов $0.05 < c^* < 0.33$, причем для образцов с большей величиной M граница смещена в область малых концентраций. Поэтому неприемлемость соотношения (4) к нашим данным связана не с концентрацией раствора, а, по-видимому, с предельно малым размером трассера (ионным радиусом). Анализ исходного материала, использованного в работах [24, 25], показывает, что в основном он относится к массивным трассерам: латексные частицы, макромолекулы и т. п. с характерными размерами десятки и сотни нанометров.

СКЭЙЛИНГОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Другая модель принадлежит Ланжевону и Ронделесу [28], которые использовали скэйлинговый анализ, разработанный де Женом [29]. Согласно [28], снижение коэффициента диффузии трассера в общем случае определяется соотношением

$$D/D_0 = \exp\{-(R/\xi)^{\delta}\} + \eta_0/\eta, \quad (6)$$

где η и η_0 – вязкость раствора и растворителя, а в качестве основного параметра фигурирует отношение радиуса трассера к характеристической

длине полимерной сетки¹. Как и следует из концепции микровязкости, модель (6) предусматривает отклонения от правила Стокса–Эйнштейна, во всяком случае, для трассеров радиуса $R \leq \xi$. Скэйлинговая теория позволяет оценить, как длина ξ зависит от концентрации и молекулярной массы полимера. Для нейтральных полимеров $\xi \sim c^{-3/4}$, причем можно записать точное соотношение [30]

$$\xi = R_g(c/c^*)^{-3/4}, \quad (7)$$

где R_g – радиус инерции полимерного клубка, а c^* – концентрационная граница, строгое определение которой следует из соотношения²

$$c^* = M/4\pi R_g^3/3. \quad (8)$$

Из формул (7) и (8) легко получить, что масштаб длины

$$\xi \sim R_g(c^*)^{3/4} \sim R_g[M/R_g^3]^{3/4} \sim M^{3/4} R_g^{-5/4}.$$

Принимая для полимерного клубка зависимость $R_g \sim M^{3/5}$, мы получим, что масштаб ξ вообще не зависит от M или длины цепи. Поэтому для малого трассера ($R \leq \xi$), чья подвижность определяется первым слагаемым в правой части (6), молекулярная масса не влияет на изменение подвижности, как и в наших экспериментах с ПЭГ. При $R \geq \xi$ в формуле (6) можно оставить слагаемое η_0/η , что соответствует правилу Стокса–Эйнштейна, откуда сразу следует, что коэффициент диффузии D , как и вязкость η , зависят от M . При этом размер трассера выпадает из соотношения (6). Этим же объясняется универсальная зависимость (4), где масштабный множитель δ при радиусе R принимался равным нулю.

Однако при внешнем сходстве проявлений физические механизмы, ответственные за отклонения от правила Стокса–Эйнштейна, заметно различаются для растворов ПЭГ и тех систем, к которым применимо уравнение (6). В последнем случае снижение подвижности трассера связано с эффектами гидродинамического экранирования, введенного в работах [32–34]. Поэтому из модели (6) следует, что вне зависимости от концентрации полимера в пределе $R \rightarrow 0$ величина $D/D_0 \equiv 1$, в то время как подвижность ионов в наших экспериментах заметно снижается с ростом концентрации, хотя значение R , будучи меньше всех характерных масштабов, может считаться близким к нулю. Помимо этого, зависимость типа (6) харак-

¹ Масштабный множитель модели δ не следует путать с аналогичной величиной в уравнении (4).

² Оценка (8) несколько отличается от приведенной выше оценки [24] через характеристическую вязкость. По-видимому, четкое выделение границы, разделяющей разбавленные и полуразбавленные, лишено смысла. Так, в монографии [31] наряду с оценкой $c^* = 1/[\eta]$ (без множителя 1.5) предложены еще две, связывающие c^* с параметром R_g , но в несколько раз отличающиеся за счет численного фактора.

терна именно для полуразбавленных растворов, так что концентрационный ход $D(c)$ должен меняться при переходе от разбавленного к полуразбавленному раствору, в то время как проводимость растворов ПЭГ не “чувствует” перехода. Этим же обусловлено и возникновение неаналитической зависимости (5), которая связана с гидродинамическими эффектами экранировки, характерными именно для полуразбавленных растворов.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Специфика гидродинамических эффектов, влияющих на диффузию трассера, исследовалась в работах [32–34] на модельной системе, в которой полимерный раствор заменялся несжимаемой жидкостью, протекающей между препятствиями, твердыми частицами со случайным и жестко фиксированным положением. Вне препятствий ее течение описывает уравнение Навье–Стокса

$$\eta \nabla^2 \omega - \nabla p = 0, \quad (9)$$

$$\nabla \omega = 0$$

где $\omega = \omega(\mathbf{r})$ – поле скоростей, $p = p(\mathbf{r})$ – давление в точке \mathbf{r} ; из уравнения (9) следует формула Стокса для коэффициента трения трассера

$$f = 6\pi\eta R, \quad (10)$$

который связан с коэффициентом диффузии простым соотношением $D = k_B T / f$ (k_B – постоянная Больцмана). Эффективное описание потока жидкости после усреднения по расположению препятствий дает уравнение Дебая–Буше–Бринкмана [35, 36], которое отличается от (9) наличием дополнительного слагаемого $\eta K^2 \omega$

$$\eta \nabla^2 \omega - \nabla p - \eta K^2 \omega = 0, \quad (11)$$

где K – так называемая константа экранирования, зависящая от трех параметров: λ – коэффициент трения, испытываемого жидкостью со стороны одного из препятствий, n_0 – концентрация препятствий и η – вязкость исходной жидкости

$$K^2 = \lambda n_0 / \eta. \quad (12)$$

Вычисления показывают, что при переходе к эффективному уравнению (11) подвижность трассера (величина, обратная коэффициенту трения) изменяется в соответствии с соотношением [32]

$$\frac{1}{f} \rightarrow \frac{1}{f'} = \frac{1}{f} \left[1 - 0.5 \frac{1}{1 + a_0/R} Ka F(Ka) \right], \quad (13)$$

где f и f' – коэффициенты трения, которое испытывает трассер в чистом растворителе и в среде с препятствиями, a_0 – радиус сферического препятствия, $a = a_0 + R$, $F(x)$ – некоторая регулярная функция, выражение для которой приведено в [32]. В ответ входят два параметра: $Ka \propto n_0^{1/2}$ и

R/a_0 ; для точечных частиц ($R/a_0 \rightarrow 0$) гидродинамический эффект не проявляется ($f \equiv f'$), что подтверждает скэйлинговую оценка (6). С другой стороны, для конечных частиц при низкой концентрации препятствий n_0 поправка к подвижности пропорциональна фактору $Ka \propto n_0^{1/2}$, что согласуется с обобщенным законом (4) при $\nu = 1/2$. В другой модели [34], также использующей эффективное уравнение (11), снижение подвижности трассера описывает более простое соотношение

$$\frac{1}{f'} = \frac{1}{f} \exp(-KR) \quad (14)$$

только с одним параметром KR ; так же, как и (13), оно предсказывает, что среда не влияет на подвижность при $R \rightarrow 0$.

ТЕОРИЯ ЭФФЕКТИВНОЙ СРЕДЫ

Приведенные выше модели, объясняя снижение подвижности, учитывают механизмы, которые не реализуются в экспериментах по проводимости растворов ПЭГ, и не учитывают пространственных ограничений [37]. Наиболее адекватно способна передать их роль теория эффективной среды (ТЭС), многочисленные версии которой (смесевые модели), начиная с известной работы Максвелла [38], широко используются в различных приложениях [39].

В рамках ТЭС раствор уподобляют гетерогенной среде, состоящей из двух фаз – растворителя и полимера. При известных значениях транспортного свойства Λ для растворителя (Λ_0) и полимера (Λ_p) теория определяет его величину Λ_s для раствора как функцию трех параметров: Λ_p/Λ_0 , ϕ (объемная доля полимера) и A (фактор формы растворенных частиц)

$$\Lambda_s/\Lambda_0 = f(\Lambda_p/\Lambda_0, \phi, A). \quad (15)$$

Если переноса в пределах полимерной фазы не происходит ($\Lambda_p = 0$), изменение подвижности зависит от двух параметров, ϕ и A . В наиболее старом варианте ТЭС (модель Максвелла–Фрике [40]) функциональное соотношение для транспортных свойств имеет вид

$$\Lambda_s/\Lambda_0 = A(1 - \phi)/(A + \phi). \quad (16)$$

Фактор формы $A = 2$ для сферических частиц и 1.5 для тонких стержневидных частиц при их случайной ориентации. Для сферических частиц в пределе низкой концентрации полимера $\Lambda_s/\Lambda_0 \equiv 1 - 3\phi/2$. Хотя коэффициент при параметре ϕ в других вариантах теории может отличаться от 3/2, линейный спад подвижности при $c \sim \phi \rightarrow 0$ является характерным для ТЭС, которая учитывает только пространственные ограничения, но не гидродинамические эффекты.

Расчет в терминах ϕ требует некоторых данных и гипотез, относящихся к объемным свойствам раствора. Полный объем раствора можно вычислить в соответствии с уравнением

$$V_{\text{полн}} = g_1 \bar{V}_1 + g_2 \bar{V}_2, \quad (17)$$

где g_1 и g_2 – массы воды и полимера, г; \bar{V}_1 и \bar{V}_2 – соответствующие значения парциальных удельных объемов, см³/г,

$$\bar{V}_1 = \left[\frac{\partial V_{\text{полн}}}{\partial g_1} \right]_{g_2, T}, \quad \bar{V}_2 = \left[\frac{\partial V_{\text{полн}}}{\partial g_2} \right]_{g_1, T}. \quad (18)$$

На практике делают несколько приближений. Парциальный объем \bar{V}_1 при конечной концентрации заменяют удельным объемом чистого растворителя $\bar{V}_1 \rightarrow V_1$. Тогда формула (17) определяет так называемый *кажущийся* парциальный объем

$$V_{\text{полн}} = g_1 \bar{V}_1 + g_2 \bar{V}_2 \rightarrow g_1 V_1 + g_2 \bar{V}_{2, \text{эф}}. \quad (19)$$

В пределе бесконечного разбавления кажущийся объем совпадает с обычным парциальным объемом при бесконечном разведении $\bar{V}_{2, \text{эф}}^\infty = \bar{V}_2^\infty$ – величиной, доступной для прямых измерений при низкой концентрации полимера. Суть приближения состоит в том, чтобы оставить в силе это соотношение и при произвольной концентрации, так, чтобы $\bar{V}_{2, \text{эф}} \cong \bar{V}_2^\infty$. Справедливость приближения для растворов ПЭГ (в довольно широком диапазоне c и M) была подтверждена в [41]. Тогда объемную долю полимера можно определить по формуле

$$\phi = \frac{g_2 \bar{V}_2}{g_1 \bar{V}_1 + g_2 \bar{V}_2} \cong \frac{c}{c + (1 - c) V_1 / \bar{V}_2^\infty}, \quad (20)$$

требующей для пересчета от массовых к объемным долям только одной константы V_1 / \bar{V}_2^∞ , не зависящей от концентрации раствора. В работе [6] мы приняли по литературным данным для величины $\bar{V}_{2, \text{эф}}^\infty \cong \bar{V}_2^\infty$ значение 0.885 см³/г.

Второе приближение состоит в том, что удельный парциальный объем полимера считается не зависящим от длины цепи или M . Независимость парциального объема ПЭГ от M , подтвержденная рядом авторов [42–45], позволяет задавать его величину в расчете на моль мономерного звена. По оценкам [43, 44], величина $\bar{V}_{\text{мон}}$ находится в интервале от 34 до 36.9 см³/моль. Специфика объемных свойств раствора позволяет использовать ТЭС, опираясь только на данные о весовой концентрации, что могло бы объяснить указанную выше нечувствительность подвижности к длине цепи.

ГИДРАТАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

Непосредственное использование ТЭС при определении (20) существенно завышает оценки проводимости, что было показано в [8, 9]. Очевидная причина расхождений в том, что объем гидратированного полимера превосходит собственный объем макромолекул. Формально этот эффект можно учесть, заменяя истинную объемную долю ϕ эффективной величиной $\phi' = h\phi$ с коэффициентом $h > 1$, который в работах [8, 9] находили подгонкой формул ТЭС под опытные данные. Чтобы сохранить в силе оценки при наличии гидратации, достаточно величину \bar{V}_2^∞ заменить на $\bar{V}_2^\infty + \mu V_1$, где μ – степень гидратации, г H₂O/г полимера. Здесь принимается, что свойства воды в гидратной оболочке не отличаются от свойств растворителя, а саму гидратацию можно рассчитывать либо на 1 г полимера, либо на мономерное звено CH₂–CH₂–O, не принимая во внимание длину цепи. Эффективная объемная доля возрастает до значения $\phi' = \phi(1 + \mu \bar{V}_2^\infty / V_1)$, т.е. $h = 1 + \mu \bar{V}_2^\infty / V_1$. Число молекул воды в гидратном слое в расчете на мономерное звено можно оценить по формуле

$$Z_h = (h - 1) \frac{\bar{V}_2^\infty M_{\text{EO}}}{V_1 M_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (21)$$

Степень гидратации (h или Z_h) извлекают из тех же опытных данных, для обработки которых привлекают ТЭС. Если бы обнаружилась сильная зависимость фактора h от концентрации и молекулярной массы полимера, возможность ТЭС для обработки или прогноза была бы сведена на нет. Практически, оказалось, что фактор h меняется с концентрацией (при возрастании ϕ от 0.09 до 0.57 коэффициент h падал от 2.3 до 1.7), но слабо чувствителен к изменению молекулярной массы [8]. При этом возникает много неоднозначностей, например, с выбором конкретной версии ТЭС, параметра асимметрии и т.п. Так, авторы [9] использовали версию ТЭС, развитую в работе [46], которая вне зависимости от формы включений дает для эффективной проводимости соотношение $\Lambda_s = \Lambda_0(1 - \phi)^3$. Заменяя $\phi \rightarrow \phi' = h\phi$ с постоянным значением $h = 1.2$, авторы смогли обработать большую совокупность данных по разным транспортным свойствам (электропроводность, самодиффузия молекул воды, диэлектрическая релаксация) в широком диапазоне концентраций и молекулярных масс ПЭГ.

С другой стороны, авторы [8], используя для этих же целей, наряду с моделью Максвелла (16), более простой вариант ТЭС: $\Lambda_s / \Lambda_0 = (1 - \phi)^{3/2}$, игнорирующий форму частиц (модель [47]), провели обработку той же совокупности данных с дру-

гими значениями параметра гидратации, к тому же меняющимися с концентрацией раствора.

В более поздней работе [48] данные [9] были обработаны повторно с использованием смесевой модели, предложенной в [49], которая уже включала фактор формы А. Фактор А однозначно связан с отношением полуосей сфероида, если принять, что его форма неплохо передает форму молекул ПЭГ, так что авторы [48] смогли выделить помимо параметра гидратации, размеры сфероида. В этих условиях выбор определенной версии ТЭС теряет смысл, поскольку различие версий при обработке эксперимента компенсирует фактор *h*, чья зависимость от параметров оказывается различной в зависимости от модели и изученного диапазона. Тем не менее, практика использования ТЭС для обработки данных для растворов ПЭГ позволила надежно установить, что снижение подвижности иона определяется пространственными ограничениями (а не гидродинамическими или скэйлинговыми эффектами), так что объемная доля ПЭГ (ϕ) является единственным значимым параметром.

Если учесть специфику объемных свойств раствора, то этот параметр ϕ , согласно (20), не зависит от *M*. Учет гидратации не меняет указанные рассуждения, поскольку $\phi' = h\phi$, а параметр *h*, как оказалось, либо постоянен, либо зависит от концентрации: $h = h(\phi)$; следовательно, и в условиях гидратации спад проводимости зависит только от ϕ . Переход к гидратированному объему ϕ' был бы оправдан при всех основаниях в пользу одной из версий ТЭС и независимых данных по гидратации. В противном случае, предпочтительно использовать эмпирическую функцию $\sigma/\sigma_0 = f(\phi)$ без апелляции к смесевым моделям.

ЭМПИРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА

Помимо зависимости от одного параметра ϕ , целесообразно использовать тот факт, что снижение проводимости при добавлении полимера вызвано двумя причинами: снижением концентрации ионов за счет разбавления раствора и ограничением их подвижности за счет столкновений с макромолекулами. Правильно передает это разделение формула

$$\sigma/\sigma_0 = (1 - \phi)D/D_0, \quad (22)$$

где только для второго фактора D/D_0 оправдано применять ту или иную модель. Учитывая неопределенности с оценкой гидратации и формы макромолекул, мы предпочли использовать для обработки данных эмпирическое соотношение. Его форма подсказана работами [10, 11], в которых экспериментально исследовалась самодиффузия воды в растворах ПЭГ и сахаридов. Авто-

Таблица 2. Относительная погрешность (%) воспроизведения данных по проводимости растворов ПЭГ (I–V – см. табл. 1)

<i>c</i>	I	II	III	IV	V
0.05	-0.31	-0.8	0.31	-0.17	-0.25
0.09	-0.93	-0.91	-0.08	-0.81	0
0.15	-0.67	-1.31	-0.87	-1.28	-0.39
0.24	-0.97	-0.61	-0.99	-0.54	-0.72
0.33	3.48	2.7	1.74	1.95	0.46

ры установили, что их данные в широком интервале концентраций хорошо передает зависимость

$$\frac{D}{D_0} = \exp\left(-\kappa \frac{N_m}{N_{H_2O}}\right), \quad (23)$$

где N_m и N_{H_2O} – числа мономерных единиц и молекул воды, κ – подгоночная константа. При переносе этой зависимости на подвижность ионов, проверив, что $N_m/N_{H_2O} \propto \phi/(1 - \phi)$, можно предложить эмпирическую формулу для проводимости водно-солевых растворов ПЭГ в виде

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = (1 - \phi) \exp\left(-k \frac{\phi}{1 - \phi}\right). \quad (24)$$

Обработка, проведенная в [10, 11], показала также, что использование переменной $\phi/(1 - \phi)$ вместо ϕ значительно повышает точность, позволяя обойтись одной константой в широком диапазоне концентраций. Учитывая однозначную связь $\phi(c)$ (20), можно выразить проводимость через задаваемую в эксперименте массовую концентрацию

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\alpha(1 - c)}{c + \alpha(1 - c)} \exp\left(-k' \frac{c}{1 - c}\right), \quad k' = \frac{k}{\alpha}, \quad (25)$$

где $\alpha = V_1/\bar{V}_2^\infty \cong 1.13$, при $\bar{V}_2^\infty = 0.885 \text{ см}^3/\text{г}$. Значения подгоночной константы для разных образцов ПЭГ (I–V – см. табл. 1) приведены ниже:

Образец	I	II	III	IV	V
<i>k</i>	2.5647	2.6676	2.8360	2.9056	2.9107

Видно, как меняется константа с изменением *M*, заметно нарастая при малых значениях *M* и выходя на плато при значениях $M = 4\text{--}10 \text{ кДа}$. Точность воспроизведения данных по проводимости иллюстрирует табл. 2.

Таблица 3. Относительная микровязкость растворов ПЭГ (I–V – см. табл. 1), определенная по соотношению (27)

c	I	II	III	IV	V
0.05	1.13	1.14	1.14	1.15	1.15
0.09	1.26	1.27	1.28	1.30	1.29
0.15	1.50	1.54	1.57	1.59	1.58
0.24	2.07	2.12	2.23	2.26	2.27
0.33	2.95	3.11	3.38	3.48	3.54

Формула (25), как и ТЭС, в пределе низких концентраций предсказывает линейный ход проводимости

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} \cong [1 - (k + 1)\varphi] \cong \begin{cases} 1 - 3.5\varphi & \text{для ПЭГ-300,} \\ 1 - 3.9\varphi & \text{для ПЭГ-10000.} \end{cases} \quad (26)$$

Примерно такой же наклон кривой следует из ТЭС, использованной в [9], $\sigma/\sigma_0 = (1 - h\varphi)^3 \cong 1 - 3h\varphi$. Найденный там параметр гидратации $h = 1.2$ соответствует $\tan \alpha = 3.6$ (α – угол наклона).

Выделив, согласно (22), в общем спаде проводимости σ/σ_0 вклад, обусловленный ограничением подвижности иона, мы по сути определяем концентрационный ход микровязкости (3)

$$\frac{\eta_{\text{micro}}}{\eta_0} = \frac{D_0}{D} = (1 - \varphi) \frac{\sigma_0}{\sigma} = \exp\left(k \frac{\varphi}{1 - \varphi}\right). \quad (27)$$

Результаты расчета (табл. 3) в сопоставлении с данными табл. 1 иллюстрируют отмеченные выше свойства микровязкости: заметное отставание ее от вязкости раствора по мере добавления ПЭГ ($\eta_{\text{micro}} \ll \eta$) и слабая чувствительность к изменению M .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ существующих теорий показал, что механизм диффузии трассера заметно меняется в зависимости от его размера. Для трассеров, соизмеримых или превосходящих характерный размер полимерной сетки ξ , возможны зависимости типа (4) или (6), которые демонстрируют влияние молекулярной массы полимера, неаналитическое поведение (5) при низких концентрациях, изменение закономерностей при переходе к полуразбавленному раствору. При $R \leq \xi$ скэйлинговая оценка (6) предсказывает, что зависимость от M исчезает. Однако при $R \rightarrow 0$ оценка дает неверный предел $D/D_0 \rightarrow 1$. В действительности, для иона, чей радиус много меньше всех характерных масштабов, определяющей является роль пространственных ограничений для диффузии. Ее эффект мог бы быть учтен по ТЭС, чему мешает, однако, неоднозначность оценок гидратации и формы ма-

кромолекул, а также неопределенность в выборе конкретной смесевой модели. Более рациональным оказался выбор эмпирической формулы, при построении которой удалось воспроизвести наблюдаемые в эксперименте особенности объемных и транспортных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bezrukov S.M., Vodyanoy I., Parsegian V.A. // Nature. 1994. V. 370. № 6487. P. 279.
2. Bezrukov S.M., Vodyanoy I., Brutyan R.A., Kasianowicz J.J. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 26. P. 8517.
3. Krasilnikov O.V., Da Cruz J.B., Yuldasheva L.N. et al. // J. Membrane Biol. 1998. V. 161. № 1. P. 83.
4. Merzlyak P.G., Yuldasheva L.N., Rodrigues C.G. et al. // Biophys. J. 1999. V. 77. № 6. P. 3023.
5. Krasilnikov O.V., Bezrukov S.M. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 7. P. 2650.
6. Stojilkovic K.S., Berezhkovskii A.M., Zitserman V.Yu., Bezrukov S.M. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 13. P. 6973.
7. Робинсон Н., Стокс Р. Растворы электролитов / Пер. с англ. под ред. А.Н. Фрумкина М.: Изд-во инostr. лит. 1963.
8. Foster K.R., Cheever E., Leonard J.B. // Biophys. J. 1984. V. 45. № 5. P. 975.
9. Bordi F., Cametti C., Biasio A.Di. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 16. P. 4772.
10. Севрюгин В.А., Аслаяня И.Ю., Скурда В.Д. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2167.
11. Севрюгин В.А., Скурда В.Д. // Там же. 1999. Т. 73. № 5. С. 853.
12. Kluijtmans S.G. J.M., Koenderink G.H., Philipse A.P. // Phys. Rev. E. 2000. V. 61. № 1. P. 626.
13. Streletzky K.A., Phillies G.D.J. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 11. P. 1811.
14. Ye X., Tong P., Fetters L.J. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5785.
15. Green W.H. // J. Chem. Soc. 1908. V. 93. P. 2049.
16. Komiyama J., Fuoss R.M. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1972. V. 69. № 4. P. 829.
17. Stokes J.M., Stokes R.H. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 217.
18. Hiss T.G., Cussler E.L. // AIChE J. 1973. V. 19. P. 698.
19. Pollack G.L. // Phys. Rev. A. 1981. V. 23. № 5. P. 2660.
20. Pollack G.L., Enyeart J.J. // Ibid. 1985. V. 31. № 2. P. 980.
21. Yam K.T., Anderson D.K., Buxbaum R.E. // Sci. 1988. V. 241. P. 330.
22. Barstein G., Almagor A., Yedgar S., Gavish B. // Phys. Rev. E. 1995. V. 52. № 1. P. 555.
23. Furukawa R., Arauz-Lara J.L., Ware B.R. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 2. P. 599.
24. Phillies G.D.J. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 13. P. 5029.
25. Phillies G.D.J. // Ibid. 1992. V. 96. № 24. P. 10061.
26. Fujita H. Polymer solutions studies. Polymer Science. № 9. Amsterdam: Elsevier, 1990.

27. *Bailey F.E., Koleske J.V.* Poly(ethylene oxide). N.Y.: Acad. Press, 1976.
28. *Langevin D., Rondelez F.* // *Polymer*. 1978. V. 19. P. 875.
29. *де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров / Пер. с англ. под ред. И.М. Лившица. М.: Мир, 1983.
30. *Daoud M., Cotton J.P., Farnoux B. et al.* // *Macromolecules*. 1975. V. 8. P. 804.
31. *Teraoka I.* Polymer Solutions. An Introduction to Physical Properties. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc. Publication, 2002.
32. *Altenberger A.R., Tirrell M.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 80. № 5. P. 2208.
33. *Altenberger A.R., Tirrell M., Dahler J.S.* // *J. Ibid.* 1986. V. 84. № 9. P. 5122.
34. *Cukier R.I.* // *Macromolecules*. 1984. V. 17. № 2. P. 252.
35. *Debye P., Bueche A.* // *J. Chem. Phys.* 1948. V. 16. P. 573.
36. *Brinkman H.C.* // *Appl. Sci. Res.* 1947. V. A1. P. 27.
37. *Edworthy P.H., Florence A.T., Rahman A.* // *J. Phys. Chem.* 1972. V. 76. № 12. P. 1763.
38. *Maxwell J.C.* // In: A treatise on electricity and magnetism. Oxford: University Press, 1873.
39. *Choy T.C.* Effective Medium Theory. Principles and Applications. Oxford: Clarendon Press, 1999.
40. *Fricke H.* // *Phys. Rev.* 1924. V. 24. P. 575.
41. *Kirinčič Stanislava, Klofutar Cveto* // *Fluid Phase Equilibria*. 1998. V. 149. № 1–2. P. 233.
42. *Kirinčič Stanislava, Klofutar Cveto* // *Ibid.* 1999. V. 155. P. 311.
43. *Bahri H., Guveli D.E.* // *Colloid & Polymer Sci.* 1988. V. 266. № 2. P. 141.
44. *Moulik S.P., Bisal S.R.* // *J. Indian Chem. Soc.* 1993. V. 70. № 4–5. P. 279.
45. *Couper A., Stepto R.F.T.* // *Trans. Farad. Soc.* 1969. V. 65. № 9. P. 2486.
46. *Looyenga H.* // *Physica*. 1965. V. 31. P. 401.
47. *Hanai T.* // *Emulsion Science* / Ed. by P. Sherman. N.Y.: Acad. Press, 1968, P. 353–478.
48. *Raicu V., Baran A., Iovescu A. et al.* // *Colloid & Polymer Sci.* 1997. V. 275. № 4. P. 372.
49. *Peyrelasse J., Boned C.* // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 370.

УДК 541.138.132.133.

МОДЕЛЬНЫЙ РАСЧЕТ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МНОГОАТОМНЫХ АНИОНОВ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПРИ 298.15 К

© 2005 г. Е. М. Кузнецова

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

Поступила в редакцию 07.06.2004 г.

Рассмотрена возможность модельного расчета предельных значений эквивалентной электропроводности (λ_i^∞) многоатомных однозарядных анионов, представленных широким спектром значений их ионных радиусов: от 1.89 Å до 5.10 Å, в 19 растворителях с различными физико-химическими свойствами. Показано, что описание λ_i^∞ больших анионов: тетрафенилбората и пикрата ($r_2 > 3.3$ Å) тождественно расчету этой характеристики у тетраалкиламмониевых ионов, рассмотренных автором ранее. Установлено, что для вычислений λ_i^∞ ионов с радиусом 1.89–2.80 Å в зависимости от соотношения характеристики сольватного комплекса и среднего расстояния между молекулами растворителя может быть использовано либо уравнение, предложенное для одноатомных ионов, либо его скорректированный вариант с учетом двух и даже трех степеней свободы трансляционного движения. Отмечено, что состав сольвата для этих ионов соответствует среднему значению этого параметра для одноатомных и больших многоатомных ионов. Эффективность описания проиллюстрирована на большом числе примеров расчета λ_i^∞ и сравнения этой величины с опытными значениями, взятыми из литературы.

В работе [1] предложен метод модельного расчета λ_i^∞ одноатомных ионов, кристаллохимический радиус которых не превышал 2.2 Å. В публикации [2] показано, что при описании тетраалкиламмониевых ионов с большим числом атомов (≥ 17) и большими величинами ионных радиусов (≥ 3.3 Å) должна быть изменена как классификация растворителей, так и само уравнение.

Миграцию одноатомного иона под воздействием электрического поля можно представить как перемещение “монолитного” шарика, подвергающегося сопротивлению среды лишь в направлении его одномерного движения – вдоль одной декартовой координаты.

Такая модель не применима к описанию миграции многоатомных ионов из-за наличия у них колебательного движения и необходимости учета сопротивления среды и по другим декартовым координатам, следствием которого является коррекция уравнения модельного описания λ_i^∞ одноатомных ионов в применении к многоатомным.

Цель настоящей работы заключалась в анализе отличия модельного описания λ_i^∞ многоатомных ионов по мере увеличения у них атомов и величин радиусов.

Нами выбраны три типа ионов:

а) NO_3^- , NO_2^- , SCN^- , BF_4^- , радиус которых соизмерим с аналогичной характеристикой одноатомных анионов. Интересно проанализировать описание с еще меньшим ионным радиусом, но, к сожалению, из-за отсутствия такого аниона рассмотрен пятиатомный катион NH_4^+ с ионным радиусом 1.43 Å;

б) тетрафенилборат (BPh_4^-)- и пикрат (Pi^-)-ионы с радиусами, близкими к тетраалкиламмониевым катионам;

в) ионы ClO_4^- , MnO_4^- , IO_4^- , ReO_4^- , по размерам занимающие промежуточное положение по отношению к двум предыдущим типам.

Выбор значений радиусов многоатомных анионов

Кристаллохимические характеристики одноатомных ионов опубликованы в справочной литературе.

Размеры многоатомных анионов представлены термохимическими радиусами (r_T), определяемыми посредством термодинамических функций. Они собраны в монографиях [3–5]. Кроме них, в

Таблица 1. Схематический план вычислений предельных значений эквивалентной электропроводности тетрафенилборат- и пикрат-ионов

Растворитель	Формула расчета	y
Нитробензол, диметилсульфоксид, диметилформамид, пиридин	I класс, 1 группа растворителей $\lambda_i^\infty = \frac{D}{0.5(y^3/x^2)\beta + r_p}$ (1)	$r_2 + r_p$
	I класс, 2 группа растворителей $\lambda_i^\infty = \frac{D}{0.5(y^3/x^2) + r_p}$ (2)	$r_2 + r_p$
Формамид, этиленгликоль, сульфолан	II класс, 1 группа растворителей $\lambda_i^\infty = \frac{B}{0.5(y^3/x^2)\beta + r_p}$ (3)	$r_2 + r_p$
	II класс, 2 группа растворителей $\lambda_i^\infty = \frac{B}{0.5(y^3/x^2)\beta + r_p}$ (4)	$r_2 + 1.25r_p$
Пропанол, ацетон	II класс, 3 группа растворителей $\lambda_i^\infty = \frac{D}{0.5(y^3/x^2)\beta + r_D}$ (5)	$r_2 + r_p$
1,2-Дихлорэтан, метилэтилкетон, бутанол	II класс, 4 группа растворителей $\lambda_i^\infty = \frac{B}{0.5(y^3/x^2)\beta}$ (6)	$r_2 + r_p$
Метанол, этанол, ацетонитрил, нитрометан, муравьиная кислота		
Вода		

Обозначения: $D = \frac{96.617x}{r_p \eta_{1,1}}$, $B = \frac{96.617x}{r_D \eta_{1,1}}$, $\beta = 1 + \frac{4r_p^2 \sqrt{2}}{(r_2 + r_p)^2 (1 + M_2/M_p)^{1/2}}$, причем x – среднее расстояние между молекулами растворителя в квазикристаллической модели (Å), r_D – радиус “дырки” в жидком растворителе (Å), $\eta_{1,1}$ – вязкость чистого растворителя (сП), r_2 и r_p – радиусы иона и растворителя (Å), M_2 и M_p – их молекулярные массы, y – радиус перемещаемого сольвата (Å), λ_i^∞ в Ом⁻¹ см² г-экв⁻¹.

[3] приведены радиусы “описываемых сфер”, ($r_{сф}$), заметно отличающиеся от $r_{т}$. Например, для иона NO₃⁻ – 2.79 и 1.89 Å, для ClO₄⁻ – 2.90 и 2.36 Å.

Термохимические радиусы определены для водных растворов. При переходе к другим растворителям возникает проблема учета асимметрии диполя воды.

Нами были проведены расчеты с различными вариантами выбора радиусов, которые в итоге привели к следующему заключению: термохимические радиусы в ряде случаев можно использовать для описания λ_i^∞ , и асимметрией диполя воды в случае многоатомных ионов можно пренебречь.

Величины термохимических радиусов анионов (Å) с $r_2 < 3$ Å взяты из [3], за исключением $r_{NO_2^-}$ [5. С. 215] и $r_{ReO_4^-}$ [4]: NO₃⁻ – 1.89, SCN⁻ – 1.95, NO₂⁻ – 1.92, BF₄⁻ – 2.28, ClO₄⁻ – 2.36, MnO₄⁻ – 2.49 (2.3638), IO₄⁻ – 2.80 (2.7164), BPh₄⁻ – 5.20, Pi⁻ – 4.10. В скобках приведены величины, рассчитанные автором статьи по формуле из [3. С. 27] с использованием

значений энтропии $S_{MnO_4^-}^\circ = 46.9$ э.е. [6], $S_{IO_4^-}^\circ = 52.8$ э.е. [7].

Значения радиусов тетрафенилборат- и пикрат-ионов, рассчитанные по структурным моделям, указаны в [5. С. 214]. В зависимости от метода расчета они отличаются на 20%. По этой причине выбор значений радиусов двух последних анионов был осуществлен несколько произвольно: для BPh₄⁻ взято значение 5.20 Å, а для Pi⁻ – 4.10 Å, что составляет отличие от характеристик, приводимых в [5. С. 214] в 8 и 13% соответственно. Эти значения оставались неизменными при вычислениях λ_i^∞ во всех рассмотренных далее растворителях.

Параметры растворителей были теми же, что в [1–2], при тех же уточнениях, что и в [2].

Модельный расчет λ_i^∞ для BPh₄⁻ и Pi⁻ ($r_2 > 3$ Å)

Из-за отличия описания одноатомных и тетраалкиламмониевых ионов расчет λ_i^∞ тетрафенилборат- и пикрат-ионов рассматривался в качестве

индикатора для оценки метода описания больших катионов – является ли он общим или специфичен только для этого типа ионов.

Сравнение рассчитанных величин λ_i^∞ для BPh_4^- и P^- с опытными значениями показало тождественность описания λ_i^∞ этих анионов с описанием тетраалкиламмониевых катионов как по классификации растворителей, так и по форме уравнений. В табл. 1 приведен схематический план вычислений, а в табл. 2 результаты расчетов, где они сравниваются с экспериментальными значениями, взятыми из литературы.

Как видно из данных табл. 2, в большинстве случаев наблюдается довольно хорошее согласие между рассчитанными и опытными величинами.

Модельный расчет λ_i^∞ многоатомных анионов ($r_2 < 3.3 \text{ \AA}$)

Классификация растворителей

Распределение растворителей по трем группам при описании λ_i^∞ одноатомных ионов [1] проведено в соответствии с составом сольватного комплекса: I группа ($y = r_2 + r_p$), II группа ($y = r_2 + 1.5r_p$), III группа ($y = r_2 + 2r_p$).

Представление о миграции ионов в виде сольватных комплексов не является гипотезой, оно подтверждено экспериментально с помощью радиоактивных индикаторов [5. С. 213]. С другой стороны, совершенно очевидно, что такая классификация отвечает определенным свойствам растворителей.

Так, в первую группу вошли растворители либо с высоким значением диэлектрической проницаемости ϵ ($\epsilon > 40$), либо с малым значением параметра $\phi = r_D/x = 0.36$, отражающим структурное сопротивление образованию сольватов более высокой категории. Рассмотренные вновь растворители: муравьиная кислота ($\epsilon = 56.1$), сульфолан ($\epsilon = 43.3$), этиленгликоль ($\epsilon = 38.5$, но $\phi = 0.36$) – согласно этому критерию, должны войти в первую группу. Исключение составляет ацетон, также вошедший в I группу [1], но не отвечающий ей по своим характеристикам.

Вторая группа представлена растворителями с $\epsilon \sim 36$, а третья – с $\epsilon < 20$.

Наличие некоторого параллелизма между величинами ϵ растворителей и ее влиянием на миграционные свойства ионов было замечено давно и представлено Фуоссом еще в 1959 г. [13] в виде эмпирической зависимости величины эффективного радиуса иона ($r_{эф}$) от ϵ :

$$r_{эф} = r_0 + \text{const}/\epsilon. \quad (7)$$

Однако она была отвергнута большинством исследователей как неоднозначная. Действительно, пиридин, например, входит в I группу растворителей, несмотря на низкое значение $\epsilon = 12.4$, благодаря малому параметру $\phi = 0.36$, что нарушает корректность эмпирического соотношения, приведенного выше.

По мнению автора настоящего сообщения, симбатность изменения $r_{эф}$, т.е. y и ϵ , наблюдается для совокупности растворителей с $\phi \geq 0.36$.

Модельный расчет λ_i^∞ (NH_4^+)

Установлено, что описание λ_i^∞ этого пятиатомного иона с относительно малым значением ионного радиуса (1.43 \AA) возможно по уравнению, предложенному для одноатомных ионов:

$$\lambda_i^\infty = \frac{B}{0.5y\beta + r_p}. \quad (8)$$

Многоатомность иона оказала влияние лишь на состав сольвата, принявшего среднее значение между аналогичными характеристиками одноатомных и больших многоатомных ионов: I группа (по-прежнему $y = r_2 + r_p$), II группа ($y = r_2 + 1.25r_p$), III группа ($y = r_2 + 1.5r_p$).

В табл. 3 приведены результаты расчета λ_i^∞ (NH_4^+), где они сравниваются с опытными величинами, взятыми из литературы, а также вычисленными по уравнению Нернста–Стокса:

$$\lambda_i^\infty = 82.01/\eta_{1,1}r_2, \quad (9)$$

где $\eta_{1,1}$ в сП, а r_2 в Å .

Как видно из табл. 3, согласие между результатами вычисления по уравнению (8) и опытными величинами вполне хорошее, за исключением отдельных случаев. Расчет же по уравнению Нернста–Стокса приводит к заметному различию сравниваемых характеристик. Оно особенно велико при участии сольватов более высокого ранга и больших значениях радиусов растворителей.

Модельный расчет λ_i^∞ (NO_3^- , NO_2^- , SCN^- , BF_4^- , ClO_4^-)

Величина радиуса ионов NO_3^- , NO_2^- , SCN^- , BF_4^- соизмерима с аналогичной характеристикой Br^- и I^- , у иона ClO_4^- она несколько больше, но значительно меньше, чем у “больших” ионов. Оценка возможности прогноза λ_i^∞ этих ионов представляла интерес, принимая во внимание многоатомность их структуры.

Таблица 2. Сравнение рассчитанных величин предельных значений эквивалентной электропроводности для BPh_4^- и Pi^- в различных растворителях с опытными значениями, взятыми из литературы ($\text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{г-экв}^{-1}$)

Растворитель	BPh_4^-		Pi^-	
	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
Нитробензол	11.2	10.8 [5]	14.8	15.0 [10]
Диметилсульфоксид	11.4	10.7 [5]	15.9	16.8 [8]
Диметилформамид	–	–	35.1	37.1 [5]
Пиридин	–	–	35.2	33.8 [5]
Формаид	6.12	6.27 [5]	9.40	9.68 [5]
Этиленгликоль	–	–	2.08	2.21 [8]
Сульфолан (303 К)	–	–	3.87	5.32 [8]
Пропанол	–	–	13.97	12.34 [11]
Ацетон	64.1	66.0 [5]	89.2	86.1 [11]
1,2-Дихлорэтан	25.7	24.3 [5]	34.8	31.5 [5]
Метилэтилкетон	–	–	69.0	67.9 [10]
Бутанол	–	–	9.7	8.0 [11]
Метанол	36.5	36.6 [5]	52.8	49.0 [10]
Этанол	20.1	19.4 [5]	28.0	27.0 [10]
Ацетонитрил	58.7	58.3 [8]	83.4	77.7 [5]
Нитрометан	34.0	32.5 [5]	48.44	45.44 [11]
Муравьиная кислота	11.8	12.3 [5]	–	–
Вода	17.87	19.82 [9]	30.41	30.4 [12]

Таблица 3. Сравнение рассчитанных по уравнению (8) величин λ_i^∞ ($\text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{г-экв}^{-1}$) для NH_4^+ с опытными значениями, взятыми из литературы, и вычисленными по уравнению Нернста–Стокса (9) для различных растворителей

Растворитель	Расчет по (8)	Опыт	Расчет по (9)	Растворитель	Расчет по (8)	Опыт	Расчет по (9)
$y = r_2 + r_p$				$y = r_2 + 1.25r_p$			
Формаид	15.2	15.2 [5]	17.4	Нитробензол	19.4	18.0 [5]	31.2
Пиридин	43.9	46.6 [11]	64.8	Нитрометан	59.8	62.7 [5]	93.7
Диметилформамид	46.2	39.4 [11]	68.8	Ацетонитрил	94.8	97.1 [5]	165.3
Вода	69.8	73.5 [14]	64.2	$y = r_2 + 1.5r_p$			
Ацетон	105.6	98 [10]	184	Метанол	52.7	57.6 [5]	105.3
Муравьиная кислота	25.7	27.1 [5]	35.4	Этанол	25.0	25.8 [5]	52.3
				Метилэтилкетон	74.6	79.6 [11]	157.0

Расчеты показали, что модельное описание λ_i^∞ этих ионов возможно при использовании формулы (8), если $y < x$. В случае неравенства $y > x$ возникает необходимость учета сопротивления среды по двум координатам поступательного движения, и уравнение для вычисления искомой величины принимает вид:

$$\lambda_i^\infty = B / \left(0.5 \frac{y^2}{x} \beta + r_p \right). \quad (10)$$

При описании λ_i^∞ в растворителях с большой величиной вязкости, как и в расчетах для “больших” ионов, β приравнивается единице, и вычисления проводятся по аналогам формул (8) и (10)

$$\lambda_i^\infty = \frac{B}{0.5y + r_p}, \quad (8a)$$

$$\lambda_i^\infty = B / \left(0.5 \frac{y^2}{x} + r_p \right). \quad (10a)$$

Таблица 4. Сравнение рассчитанных величин λ_i^∞ для ионов NO_3^- , NO_2^- , SCN^- , BF_4^- , ClO_4^- в различных растворителях с опытными значениями, взятыми из литературы ($\text{Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ г}^{-1} \text{ экв}^{-1}$)

Растворитель	NO_3^-		SCN^-		ClO_4^-	
	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
	$y = r_2 + r_p$					
Формамид	16.7	17.4 [8]	16.5	17.2 [8]	17.0	16.7 [5]
Пиридин	48.0	52.5 [11]	–	–	49.8	49.4 [5]
Диметилсульфоксид	23.9	26.5 [8]	23.8	28.6 [8]	24.72	24.39 [11]
Диметилформамид	50.7	57.1 [5]	50.5	59.2 [5]	52.7	52.4 [8]
Муравьиная кислота	–	–	–	–	28.6	29.2 [5]
Этиленгликоль	4.37	4.82 [8]	–	–	4.11	4.45 [11]
Вода	74.80	71.42 [10]	73.15	66.5 [10]	67.13	67.3 [10]
	72.5 (NO_2^-)	72.0 [10] (NO_2^-)				
Ацетон	116	120 [10]	116	121 [11]	120	117 [10]
	$y = r_2 + 1.25r_p$					
Нитробензол	21.3	22.8 [5]	21.3	22.4 [5]	22.4	21.6 [11]
Нитрометан	66.3	66.2 [5]	66.0	71.6 [5]	67.7	65.7 [11]
Ацетонитрил	106.7	106.4 [8]	106	113 [11]	108.2	103.7 [5]
	108.4 (BF_4^-)	108.5 [5] (BF_4^-)				
	$y = r_2 + 1.5r_p$		$y = r_2 + r_p$			
Метанол	57.9	60.8 [10]	57.00	61.88 [11]	69.5	70.8 [8]
	56.1 (NO_2^-)	55.0 [10] (NO_2^-)				
	$y = r_2 + 1.25r_p$		$y = r_2 + 1.25r_p$			
Этанол	28.4	27.9 [10]	28.21	27.51 [11]	31.58	31.5 [5]
	27.6 (NO_2^-)	25.9 [10] (NO_2^-)				
	$y = r_2 + 1.5r_p$		$y = r_2 + 1.5r_p$			
Пропанол	15.49	11.23 [11]	15.43	14.36 [11]	15.75	16.19 [11]
Бутанол	–	–	–	–	12.22	11.26 [11]
Метилэтилкетон	84.2	83.7 [10]	84.0	91.7 [11]	87.4	86.5 [10]
	$y = r_2 + 1.75r_p$		$y = r_2 + 1.75r_p$			
Пентанол	7.76	5.20 [11]	–	–	7.84	7.47 [11]
1,2-Дихлорэтан	40.24	38.6 [11]	–	–	40.1	39.3 [5]

Следует уточнить, что граница значений вязкости, при которой справедливы эти упрощения, значительно выше, чем у больших ионов: $\eta > 8$ сП.

Состав сольвата зависит от группы растворителя и совпадает с аналогичной характеристикой для иона NH_4^+ , за исключением сольвата иона ClO_4^- : в метаноле ($y = r_2 + r_p$) и этаноле ($y = r_2 + 1.25r_p$). Для пентанола и 1,2-дихлорэтана, как растворителей с относительно малой величиной диэлектрической проницаемости, состав сольвата был принят равным: $y = r_2 + 1.75r_p$.

В табл. 4 приведены результаты расчета λ_i^∞ рассматриваемых ионов, где они сравниваются с опытными величинами, взятыми из литературы. Сравнение с вычислениями по Нернсту–Стоксу не приводится, т.к. соотношение анализируемых величин примерно такое же, как и в случае $\lambda^\infty(\text{NH}_4^+)$. Как видно из табл. 4, согласие между расчетом и опытом, за исключением некоторых отдельных случаев, вполне хорошее.

Анализ проведенных расчетов показал, что на форму уравнения в значительной степени оказывает влияние радиус иона. Для подтверждения такого

Таблица 5. Сравнение результатов расчета λ_i^∞ различных пятиатомных ионов в водном растворе с опытными величинами, взятыми из литературы ($\text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{г}^{-1} \text{экв}^{-1}$)

Ион	NH_4^+	ClO_4^-	MnO_4^-		IO_4^-			ReO_4^-
$r_2, \text{Å}$	1.43	2.36	2.40	2.3688*	2.49	2.7164*	2.6032*	2.80
Формула расчета	8	10	11		11			11
Расчет	69.8	67.13	60.2	61.13	58.9	52.39	55.55	50.8
Опыт	73.5 [14]	67.3 [10]	61.3 [15]		54.5 [10]			54.9 [10]

* См. табл. 1.

вывода представлялось целесообразным сравнение описания λ_i^∞ ионов, одинаковых по структуре, но отличающихся своими размерами. Были выбраны пять пятиатомных ионов, имеющих в воде состав сольвата $y = r_2 + r_p$.

Сравнительная характеристика описания

λ_i^∞ в воде ионов NH_4^+ , ClO_4^- , MnO_4^- , IO_4^- , ReO_4^-

Как было рассмотрено ранее, величина $\lambda^\infty(\text{NH}_4^+)$ может быть рассчитана по уравнению для одноатомных ионов (8), $\lambda^\infty(\text{ClO}_4^-)$ по уравнению с коррекцией учета второй степени свободы трансляционного движения – формуле (10).

Описание λ_i^∞ ионов: MnO_4^- , IO_4^- , ReO_4^- в воде возможно при учете всех трех степеней свободы трансляционного движения:

$$\lambda_i^\infty = \frac{B}{0.5(y^3/x^2)\beta + r_2} \quad (11)$$

Хотя радиусы ионов ClO_4^- и MnO_4^- близки, расчет λ_i^∞ для них проводится по разным формулам, вероятно, из-за дополнительного различия в массах ионов.

В табл. 5 приведены результаты расчета λ_i^∞ анализируемых ионов, где они сравниваются с опытными величинами, взятыми из литературы. Как видно из таблицы, согласие между вычисленными величинами и опытными вполне хорошее.

На основании изложенного материала можно утверждать, что на трансформацию уравнения

для расчета λ_i^∞ в первую очередь влияет радиус иона, отчасти и его масса. От многоатомности структуры зависит состав сольвата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова Е.М., Курсанов Р.С. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1776.
2. Кузнецова Е.М. // Там же. 2004. Т. 78. № 5. С. 868.
3. Яцимирский К.Б. Термохимия комплексных соединений. М.: Изд. АН СССР. 1951.
4. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. С. 25.
5. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989.
6. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. С. 559.
7. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Харьков: ХГУ. 1976. С. 305.
8. Spiro M. // Phys. Chem. of Organic Solvent System. I Plenum Press. 1973. P. 672.
9. Perie M., Perie J. // J. Sol. Chem. 1989. V. 18. № 1. P. 45.
10. Добош Д. Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. С. 74.
11. Krumgalz B. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1983. V. 79. P. 571.
12. Справочник по электрохимии под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. С. 76.
13. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. С. 246.
14. Краткий справочник физико-химических величин. С.-Пб.: Специальная литература, 1999. С. 123.
15. Robinson R.A., Stokes R.H. Electrolyte Solutions. Butterworths Publication Limited.: W. Clowes and Son. Limited, 1959. P. 85.

ИЗБЫТОЧНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ОБЪЕМЫ И ВЯЗКОСТИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ЭПИХЛОРИДИН–СПИРТЫ

© 2005 г. У. С. Вурал

Сельчукский университет, Конья, Турция

E-mail: usvural@sebucuk.edu.tr

Поступила в редакцию 21.07.2004 г.

Оценены избыточные молярные объемы V^E и вязкости бинарных смесей эпихлоргидрин–спирты (этиловый, метиловый, изопропиловый и *трет*-бутиловый) в интервале температур 298.15–306.15 К. Избыточные молярные объемы рассчитаны по плотности, избыточная энергия Гиббса активации G^{*E} – по изменению вязкости η . Полученные результаты подставлены в уравнение Редлиха–Кистера. Показано, что все смеси характеризуются отрицательными и положительными значениями избыточного молярного объема V^E , очевидно, вследствие усиления физических и химических взаимодействий между компонентами смеси.

Эпихлоргидрин получают обычно из пропена и используют главным образом в производстве глицерина и эпоксидных смол [1]. Также он применяется в производстве эластомеров, глицидных эфиров, сшитого пищевого крахмала, поверхностно-активных веществ, пластификаторов, красителей, фармацевтических продуктов, эмульсификаторов масел, смазочных материалов и адгезивов. Эпихлоргидрин используют в качестве растворителя для резин, смол, целлюлозы, эфиров, красок и лаков, в качестве стабилизатора – в хлорсодержащих веществах таких, как резина, пестициды и растворители.

Термодинамические характеристики жидких бинарных смесей имеют большое значение в технике, промышленности, а также при разработке теоретических моделей [2–4]. Количественно природа молекулярных взаимодействий в жидких системах описывается с помощью расчета отклонения от идеального поведения, которое лучше всего выражается через избыточные термодинамические функции.

Термодинамические исследования бинарных смесей проводятся достаточно интенсивно. Цель настоящей работы – на основе экспериментальных данных проанализировать свойства бинарных смесей эпихлоргидрин–спирты (этиловый, метиловый, изопропиловый и *трет*-бутиловый). Приведены избыточные молярные объемы и вязкости рассматриваемых бинарных смесей различных составов с учетом влияния температуры.

top Paar, модель DMA 35N). Денситометр калибровали трижды дистиллированной водой, полученная плотность 0.9981 г/см^3 при 20°C согласуется с литературными данными [5]. Композиции готовили путем смешения известных масс чистых жидкостей в воздухонепроницаемых, узкогорлых с притертой пробкой колбах, принимая должные меры для минимизации потерь за счет испарения. Взвешивания проводили на электронных весах с точностью 0.1 мг .

Динамическую вязкость η измеряли на вискозиметре Оствальда, погруженном в термостатируемую баню с температурой 298.15 ± 0.05 и $308.15 \pm 0.05 \text{ К}$. Время установления температурного равновесия содержимого вискозиметра составляло 15 мин. Время истечения измеряли секундомером с точностью 0.01 с . Вискозиметр калибровали отдельно бензолом и толуолом. Для бензола и толуола (хроматографическая степень чистоты) получены значения вязкости 0.643 и 0.586 мПа с при 20°C , что хорошо согласуется с литературными данными [6]. Четыре-пять серий считывания для времени истечения проводили для каждой чистой жидкости или жидкой смеси, для расчетов использовали среднее арифметическое. Воспроизводимость результатов при измерении вязкости составила 0.003 мПа с.

Все реактивы (аналитическая степень очистки, Sigma Co) перегоняли. Первую и последнюю фракции отбрасывали, использовали только средние фракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плотности чистых компонентов и их смесей измеряли на вибрационном трубчатом денситометре с воспроизводимостью до $1 \times 10^{-4} \text{ г/см}^3$ (An-

РЕЗУЛЬТАТЫ

Избыточный молярный объем V^E рассчитывали по значениям плотности [7] с использованием соотношения:

Таблица 1. Избыточные молярные объемы, изменения динамической вязкости и избыточная энергия Гиббса смеси эпихлоргидрин + метиловый спирт при 295.15 (1) и 306.15 К (2)

x	V ^E , см ³ /моль		-Δη, мПа с		ΔG ^{*E} , Дж/моль	
	1	2	1	2	1	2
0.0000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.0312	0.3446	0.3646	0.011	0.008	10.388	16.199
0.0605	0.6539	0.6919	0.020	0.015	20.241	31.069
0.1142	1.1816	1.2513	0.034	0.026	38.472	57.342
0.2050	1.9576	2.0758	0.053	0.040	69.714	98.823
0.3402	2.8155	2.9916	0.068	0.054	115.510	152.123
0.4915	3.2976	3.5129	0.070	0.057	159.912	195.007
0.6073	3.2766	3.4980	0.063	0.053	181.479	209.960
0.6591	3.1452	3.3612	0.058	0.049	185.110	209.628
0.6988	2.9895	3.1974	0.053	0.045	184.444	205.672
0.7436	2.7535	2.9478	0.047	0.041	179.298	196.686
0.7667	2.6057	2.7909	0.043	0.038	174.515	189.913
0.7945	2.4037	2.5761	0.039	0.034	166.578	179.612
0.8286	2.1189	2.2726	0.033	0.030	153.194	163.427
0.8529	1.8890	2.0272	0.029	0.026	140.829	149.154
0.8855	1.5466	1.6611	0.023	0.021	120.204	126.156
0.9170	1.17572	1.26369	0.017	0.015	95.195	99.093
0.9393	0.88905	0.95609	0.012	0.011	74.134	76.750
0.9627	0.56567	0.60869	0.008	0.007	48.673	50.119
0.9872	0.20032	0.21569	0.003	0.002	17.825	18.257
1.0000	0.00000	0.00000	0.000	0.000	0.000	0.000

$$V^E = \frac{X_1M_1 + X_2M_2}{\rho} - \frac{X_1M_1}{\rho_1} - \frac{X_2M_2}{\rho_2}, \quad (1)$$

где X₁ и X₂ – мольные доли, M₁ и M₂ – молекулярные массы, ρ₁ и ρ₂ – плотности эпихлоргидрина (1) и спиртов (2) соответственно, ρ – плотность смеси. Избыточные молярные объемы бинарных смесей эпихлоргидрин (1) – спирты (2) при 295.15 и 306.15 К приведены в табл. 1–4.

Корреляцию избыточных молярных объемов проводили по уравнению Редлиха–Кистера [7]:

$$V^E = X_1X_2 \sum_{i=1}^2 A_i(X_1 - X_2)^i. \quad (2)$$

Коэффициенты уравнения (2) рассчитывали методом наименьших квадратов (табл. 5).

Величину динамической вязкости (η) смесей эпихлоргидрин (1) – спирты (2) при 295.15 и 306.15 К вычисляли по измеренным плотностям и временам истечения для нескольких составов смеси. Изменение вязкости рассчитывали по уравнению [8, 9]:

$$\Delta\eta = \eta - (X_1\eta_1 + X_2\eta_2). \quad (3)$$

Экспериментально измеренные величины Δη также представлены в табл. 1–4. Изменение вязкости подчиняется уравнению Редлиха–Кистера:

$$Q = X_1X_2 \sum H_i(X_1 - X_2)^i, \quad (4)$$

где Q = Δη (мПа с). В соответствии с теорией об абсолютных скоростях реакции значения избыточной энергии Гиббса (ΔG^{*E}) активации вязкого потока рассчитывали по уравнению [10]:

$$\frac{\Delta G^{*E}}{RT} = \ln\left(\frac{\eta V}{\eta_2 V_2}\right) - X_1 \ln\left(\frac{\eta_1 V_1}{\eta_2 V_2}\right), \quad (5)$$

где V, V₁ и V₂ – молярные объемы бинарных смесей и чистых компонентов. Рассчитанные величины ΔG^{*E} приведены в табл. 1–4. Значения избыточных молярных объемов, вязкости и энергии Гиббса бинарных смесей представлены на рис. 1–6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости избыточных молярных объемов (V^E) смесей эпихлоргидрин – спирты (этиловый, метиловый, изопропиловый и *трет*-бутиловый) от состава смеси представлены на рис. 1–4. Знак и

Таблица 2. Избыточные молярные объемы, изменения динамической вязкости и избыточная энергия Гиббса смеси эпихлоргидрин + этиловый спирт при 295.15 (1) и 306.15 К (2)

x	V^E , см ³ /моль		$-\Delta\eta$, мПа с		$-\Delta G^{*E}$, Дж/моль	
	1	2	1	2	1	2
0.0000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.0225	0.1030	0.1490	0.027	0.023	57.851	47.497
0.0439	0.2360	0.3060	0.051	0.044	111.299	91.197
0.0842	0.4609	0.5600	0.094	0.081	206.111	168.278
0.1553	0.8992	0.9783	0.161	0.138	354.478	287.765
0.2688	1.4467	1.5312	0.241	0.206	531.975	428.896
0.4081	1.8647	1.9532	0.296	0.254	635.987	510.800
0.5245	1.9830	2.0464	0.305	0.262	625.190	502.543
0.5770	1.9500	2.0290	0.299	0.256	591.469	475.490
0.6233	1.9000	1.9760	0.287	0.247	554.361	446.963
0.6741	1.7937	1.8813	0.269	0.231	499.858	403.880
0.7009	1.6892	1.7756	0.257	0.220	466.907	377.720
0.7339	1.5654	1.6505	0.239	0.205	423.219	342.913
0.7751	1.3782	1.4950	0.213	0.183	364.072	295.579
0.8053	1.2330	1.3380	0.192	0.165	318.276	258.774
0.8465	1.0410	1.1431	0.159	0.136	253.141	206.209
0.8874	0.8050	0.8966	0.122	0.105	186.484	152.175
0.9169	0.5770	0.6994	0.093	0.080	137.627	112.432
0.9484	0.3333	0.4550	0.060	0.051	85.191	69.668
0.9822	0.1353	0.2049	0.021	0.018	29.239	23.932
1.0000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000

величина V^E позволяют оценить силу межмолекулярных и физических взаимодействий в растворе. Видно, что при положительных значениях V^E взаимодействия имеют физическую природу (водородные связи, диполь-дипольные взаимодействия

и силы Ван-дер-Ваальса). Если же значения V^E отрицательны, взаимодействия носят молекулярный характер. Максимальное изменение избыточного молярного объема наблюдается при мольной доле ~ 0.6 .

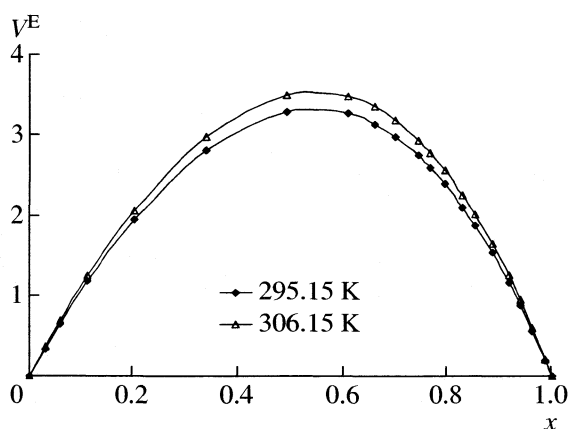


Рис. 1. Зависимости избыточного молярного объема V^E от мольной доли эпихлоргидрина в смеси эпихлоргидрин – метиловый спирт при 295.15 и 306.15 К.

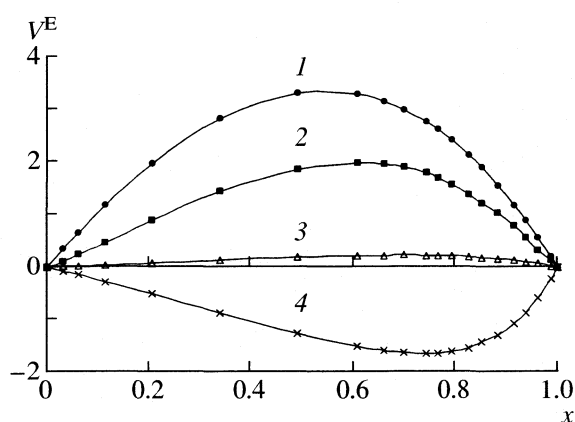


Рис. 2. Зависимости избыточного молярного объема V^E от мольной доли эпихлоргидрина для бинарных смесей эпихлоргидрин – спирт (1 – метиловый, 2 – этиловый, 3 – изопропиловый, 4 – *трет*-бутиловый) при 295.15 К.

Таблица 3. Избыточные молярные объемы, изменения динамической вязкости и избыточная энергия Гиббса смеси эпихлоргидрин + изопропиловый спирт при 295.15 (1) и 306.15 К (2)

x	V^E , см ³ /моль		$-\Delta\eta$, мПа с		$-\Delta G^{*E}$, Дж/моль	
	1	2	1	2	1	2
0.0000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.0168	0.0129	0.0101	0.030	0.012	58.289	25.125
0.0330	0.0252	0.0197	0.058	0.024	111.618	51.129
0.0639	0.0477	0.0373	0.108	0.049	205.782	104.838
0.1202	0.0859	0.0673	0.190	0.099	356.992	214.305
0.2145	0.1415	0.1109	0.312	0.189	573.468	419.620
0.3387	0.1968	0.1543	0.460	0.307	827.410	691.674
0.4504	0.2269	0.1781	0.584	0.395	1034.444	886.075
0.5060	0.2342	0.1839	0.640	0.427	1119.684	947.743
0.5514	0.2360	0.1854	0.676	0.443	1168.216	969.349
0.6057	0.2330	0.1831	0.713	0.457	1208.644	976.725
0.6352	0.2288	0.1798	0.726	0.457	1211.916	962.563
0.6720	0.2211	0.1738	0.733	0.451	1197.098	929.602
0.7191	0.2067	0.1626	0.725	0.433	1143.531	862.560
0.7545	0.1925	0.1515	0.705	0.411	1075.947	794.764
0.8038	0.1675	0.1319	0.650	0.366	940.848	676.511
0.8541	0.1355	0.1067	0.557	0.302	755.826	530.751
0.8912	0.1072	0.0844	0.460	0.242	590.906	408.866
0.9318	0.0717	0.0565	0.321	0.164	387.238	264.383
0.9762	0.0268	0.0211	0.126	0.062	140.574	94.875
1.0000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000

Положительные значения избыточного молярного объема смесей эпихлоргидрин – спирты могут быть обусловлены физическими взаимодействиями (например, взаимодействие Ван-дер-Ваальса или диполь-дипольное взаимодействие) между компонентами, приводящими к увеличе-

нию объема. Кроме того, положительные значения избыточного молярного объема указывают на наличие сильного взаимодействия за счет водородных связей при любом соотношении компонентов в смеси. В ассоциатах эпихлоргидрина со спиртами образуются водородные связи типа

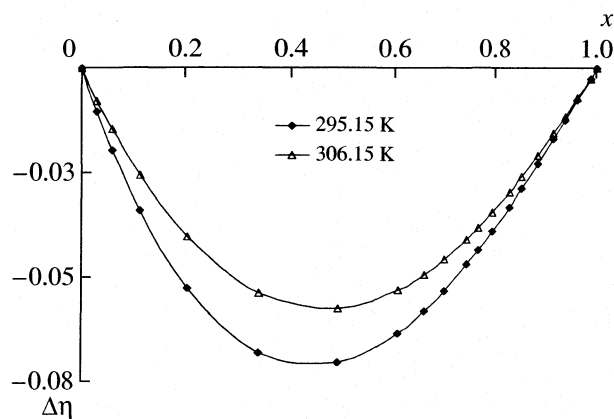


Рис. 3. Зависимости изменения вязкости ($\Delta\eta$, мПа с) от мольной доли эпихлоргидрина в смеси эпихлоргидрин – метиловый спирт при 295.15 и 306.15 К.

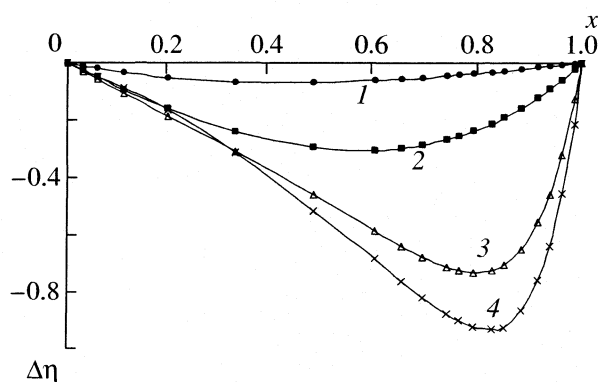


Рис. 4. Зависимости изменения вязкости ($\Delta\eta$, мПа с) от мольной доли эпихлоргидрина для бинарных смесей эпихлоргидрин – спирт при 295.15 К; 1–4 – см. рис. 2.

Таблица 4. Избыточные молярные объемы, изменения динамической вязкости и избыточная энергия Гиббса смеси эпихлоргидрин + *трет*-бутиловый спирт при 295.15 (1) и 306.15 К (2)

<i>x</i>	$-V^E$, см ³ /моль		$-\Delta\eta$, мПа с		$-\Delta G^{*E}$, Дж/моль	
	1	2	1	2	1	2
0.0000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.0137	0.0744	0.0765	0.026	0.035	25.001	51.344
0.0271	0.1454	0.1495	0.051	0.062	57.898	92.690
0.0528	0.2782	0.2859	0.087	0.112	122.018	172.350
0.1003	0.5102	0.5244	0.166	0.200	242.719	319.413
0.1823	0.8676	0.8917	0.313	0.353	451.447	566.380
0.2947	1.2606	1.2959	0.517	0.563	718.791	871.201
0.4007	1.5161	1.5588	0.683	0.741	924.786	1096.669
0.4553	1.5995	1.6447	0.761	0.824	1004.602	1180.523
0.5007	1.6420	1.6884	0.818	0.884	1053.992	1230.170
0.5563	1.6583	1.7053	0.877	0.944	1089.995	1262.657
0.5869	1.6496	1.6965	0.901	0.968	1097.106	1266.027
0.6257	1.6197	1.6658	0.922	0.988	1091.866	1254.216
0.6763	1.5472	1.5914	0.930	0.992	1059.054	1209.736
0.7160	1.4343	1.4756	0.926	0.992	1011.060	1150.154
0.7698	1.3055	1.3430	0.866	0.917	912.145	1032.122
0.8269	1.0825	1.1136	0.760	0.802	760.751	856.101
0.8699	0.8732	0.8984	0.640	0.673	612.728	686.590
0.9177	0.5965	0.6138	0.457	0.479	411.902	458.968
0.9710	0.2285	0.2351	0.215	0.224	139.452	152.944
1.0000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000

Таблица 5. Данные регрессии для избыточных молярных объемов смеси эпихлоргидрин + спирты при 295.15 (1) и 306.15 К (2), δ – стандартное отклонение

Коэффициент	Этиловый спирт		Метиловый спирт		Изопропиловый спирт		<i>трет</i> -Бутиловый спирт	
	1	2	1	2	1	2	1	2
A_0	7.8825	7.9504	13.1511	14.0340	1.0994	0.7401	-5.9984	-5.8084
A_1	1.4900	1.5360	-2.0466	-2.0539	0.5350	0.3645	-4.0378	-3.9042
A_2	0.5350	0.5520	0.8816	0.9191	0.2495	0.1720	-2.5572	-2.4670
A_3	0.0516	0.0565	-0.2153	-0.2211	0.0863	0.0613	-1.2665	-1.2178
δ	0.0143	0.0144	0.0262	0.0279	0.0021	0.0014	0.0134	0.0129

O–H...O, сила их определяется заместителями в молекуле спирта.

Отрицательные значения избыточного молярного объема обусловлены межмолекулярным взаимодействием между сильно электронодонорными структурами *трет*-бутилового спирта (метильные группы характеризуются электронодонорными

свойствами) и электроноакцепторной ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) группой в эпихлоргидрине.

Видно, что изменения избыточного молярного объема V^E примерно одинаковы в диапазоне температур 295.15–306.15 К. В системах эпихлоргидрин – спирты наблюдается заметное снижение величины V^E во всем исследуемом интервале температур. Та-

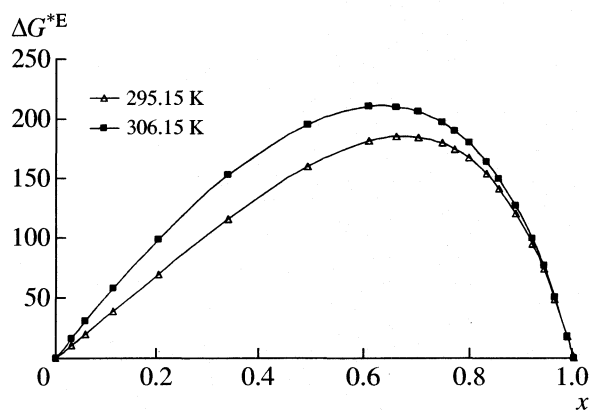


Рис. 5. Зависимости избыточной энергии Гиббса (ΔG^{*E} , Дж/моль) от мольной доли эпихлоргидрина для бинарных смесей эпихлоргидрин – метиловый спирт при 295.15 и 306.15 К.

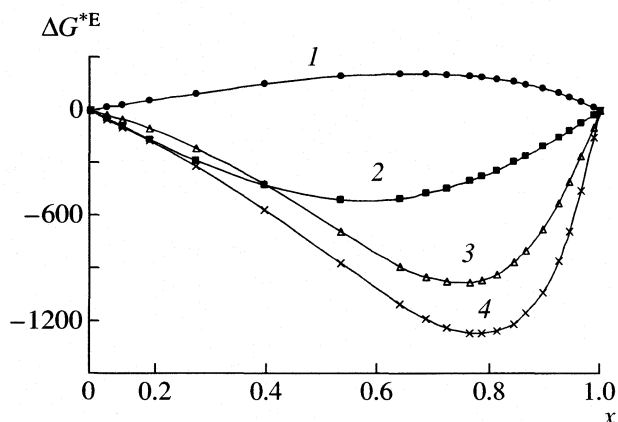


Рис. 6. Зависимости избыточной энергии Гиббса (ΔG^{*E} , Дж/моль) от мольной доли эпихлоргидрина для бинарных смесей эпихлоргидрин – спирт при 295.15 К; 1–4 – см. рис. 2.

кая тенденция подтверждается последовательным уменьшением общего количества групп –ОН в ряду эпихлоргидрин–изопропиловый спирт, эпихлоргидрин–этиловый спирт и эпихлоргидрин–*трет*-бутиловый спирт.

В системах эпихлоргидрин – спирты значения $\Delta\eta$ отрицательны, когда доминируют дисперсионные силы. Величины $\Delta\eta$ становятся менее отрицательными, а затем начинают возрастать по мере увеличения силы взаимодействия в системе. Такая тенденция обусловлена, вероятно, ассоциацией между эпихлоргидрином и спиртами посредством водородных связей.

Избыточная энергия активации ΔG^{*E} для бинарных смесей представлена на рис. 6. Параметр ΔG^{*E} можно рассматривать как надежное средство для определения наличия взаимодействия между компонентами. Отрицательные значения ΔG^{*E} для любого соотношения компонентов смеси эпихлоргидрин (1) – спирты (2) свидетельствуют о наличии специфических взаимодействий между молекулами. Положительные значения ΔG^{*E} для смеси эпихлоргидрин (1) – метиловый спирт (2) обусловлены наличием водородных связей и диполь-дипольного взаимодействия между компонентами. Гидроксильная группа метилового спирта более активна, чем у молекул других спиртов.

Работа поддержана Комитетом по научным исследованиям Сельчукского университета (ВАР).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IPCS Int. Prog. on Chem. Safety. World Health Org. Switzerland. Health and Safety Guide No:8. (<http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg008.htm>).
2. Kapadi U.R., Hundiwale D.G., Patil N.B. et al. // J. Indian Chem. Soc. 2000. V. 77. P. 319.
3. Kapadi U.R., Hundiwale D.G., Patil N.B. et al. // Fluid Phase Equilib. 2002. V. 201. № 2. P. 335.
4. Eyring H., John M.S. Significant Liquid Structure. N.Y.: Wiley, 1969.
5. Dean J.A. Lange's Handbook of Chemistry. 14th ed. N.Y.: McGraw-Hill, 1970.
6. Levitte B.P. Findlay's Practical Physical Chemistry. 9th ed. N.Y.: Longman, 1973.
7. Вурал У.С., Юрук Х., Мурадоглу В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 1. С. 33.
8. Palepu R., Oliver J., Mackinnon B. // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 1024.
9. Carlos F., Eulogio J., Teresa P.I. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. P. 68.
10. Bearman R.J., Jones P.F. // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. P. 1432.

УДК 539.192

РАСЧЕТ ВЕРОЯТНОСТЕЙ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ МЕЖИЗОМЕРНЫХ
ПЕРЕХОДОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

© 2005 г. В. И. Баранов, Л. А. Грибов

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва
E-mail: gribov@geokhi.ru

Поступила в редакцию 25.05.2004 г.

Обсуждены проблемы вычислительной процедуры и используемые подходы при моделировании структурных изомер-изомерных преобразований многоатомных молекул, их кинетики и спектральных проявлений. Разработан метод вычисления интегралов наложения колебательных волновых функций комбинирующих состояний изомеров, определяющих частоты квантовых биений и вероятности межизомерных переходов. Показано, что развитые методы обеспечивают проведение достаточно быстрого и массового моделирования процессов химических превращений и создают возможность выполнения компьютерных экспериментов предсказательного характера. Показана также возможность проведения грубых оценок вероятности межизомерного перехода (да/нет) для сложной молекулярной системы; приведены необходимые для этого оценки величин матричных элементов.

Межизомерные переходы сложных молекул являются широко распространенным типом молекулярных структурных преобразований и играют весьма важную роль, например, в фотохимии. Они интенсивно исследуются современными методами оптической динамической спектроскопии с высоким разрешением (пико- и фемтосекундным) (см., например, [1–4]). В связи с этим актуальны проблемы компьютерного моделирования, теоретического прогноза вероятностей и временных характеристик таких процессов и спектров для сложных молекул. Ясно, что для молекулярных систем, содержащих ≥ 20 атомов и обладающих соответственно $\geq 10^3$ изомерными формами, традиционно используемая техника поиска седловых точек и путей химических преобразований методами квантово-химического расчета характеристик поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) (см., например, [5–11]) практически неприменима. Это тем более очевидно для наиболее информативных спектральных методов изучения данных явлений.

Наиболее перспективным представляется предложенный ранее подход [12], сводящий задачу к спектральной об уровнях и вероятностях оптических и безызлучательных переходов. О корректности такой теории свидетельствует ряд вытекающих из нее выводов качественного и количественного характера: в частности, эмпирическое по своему характеру уравнение Аррениуса для температурной зависимости константы скорости химической реакции и физический смысл абсолютной скорости химической реакции и энергии ее активации, включая их аналитическую связь с параметрами молекулярных моделей [13]; непосто-

янство константы скорости во времени и эффект проявления периода индукции реакции [14]; характер изменения интенсивностей полос в вибронных спектрах, включая и тонкую структуру их временных зависимостей – осцилляции интенсивностей линий [15]. Было показано, что необходимым и достаточным условием межизомерных переходов является резонанс их электронно-колебательных уровней (E_1, ψ_1 и E_2, ψ_2), приводящий при наложении на систему возмущения к возникновению квантовых биений и образованию волнового пакета

$$\psi(t) = (\psi_1 \cos(0.5\Delta\omega t) + i\psi_2 \sin(0.5\Delta\omega t)) \times \exp(-0.5i(\omega_1 + \omega_2)t). \quad (1)$$

Величины $\Delta\omega = 2\Delta E/\hbar$, $\Delta E = 2E_{ev}S_{ev}$ и $\omega_i = E_i/\hbar$, а E_{ev} и S_{ev} – энергия и интеграл перекрытия волновых функций резонирующих вибронных уровней.

В рамках данного подхода возможны два эквивалентных модельных описания [12, 15–17]. Согласно первому, обобщенная многоизомерная задача рассматривается для системы уровней и невзаимодействующих состояний изомеров, дополненных общими “межизомерными” уровнями (1), соответствующими резонансам состояний, объединяющими (попарно) изомеры и приводящими к безызлучательным переходам между различными изомерными формами. Второе описание опирается на традиционное представление об уровнях молекулярной системы и оптических переходах между ними и включает дополнительно вероятность безызлучательного перехода между резонирующими уровнями изомеров, имеющую специальный вид [15] и моделирующую эффект

квантовых биений состояний. В обоих случаях вероятность безызлучательного перехода зависит, главным образом, от частоты квантовых биений $\Delta\omega$, которая и является ключевой характеристикой изомер-изомерного преобразования молекул и определяет его динамические и спектральные проявления, причем как при фотохимических процессах, так и при тепловых.

В свою очередь, частоты квантовых биений в корректном для адиабатической модели линейном приближении для учета зависимости электронных волновых функций от ядерных координат равны $\Delta\omega = 4E_{ev}S_v/\hbar$, а интеграл перекрывания колебательных волновых функций комбинирующих состояний имеет вид:

$$S_v = \left[\sum_i v_i^{(1)} X_{ISi}^{(1)2} \right]^{-1} \left[\sum_j v_j^{(2)} X_{ISj}^{(2)2} \right]^{-1} \times \quad (2)$$

$$\times \sum_{i,j} v_i^{(1)} v_j^{(2)} X_{ISi}^{(1)} X_{ISj}^{(2)} \langle v^{(2)} | X_i^{(1)} X_j^{(2)} | v^{(1)} \rangle,$$

где v_i и X_i – частоты и нормальные координаты, нормированные на нулевые амплитуды, X_{ISi} – координаты точки пересечения ППЭ изомеров с минимальной энергией, а верхние индексы нумеруют изомеры [18]. Нормальные координаты изомеров связаны между собой преобразованием (в матричном виде) $X^{(2)} = JX^{(1)} + g$. Способ вычисления матриц J и g при больших структурных изменениях предложен в работах [19, 20].

Таким образом, с учетом развитых методов расчета вибронных спектров сложных молекул [21–26] задача моделирования безызлучательных межизомерных переходов сводится к вычислению интегралов наложения колебательных волновых функций изомеров $\langle v^{(2)} | X_i^{(1)} X_j^{(2)} | v^{(1)} \rangle$. Методы вычисления таких матричных элементов (как приближенные, так и точные) разработаны [21, 22, 25], но представляются неэффективными в данном случае вследствие ряда специфических особенностей комбинирующих изомерных состояний по сравнению с состояниями, отвечающими внутриизомерным вибронным переходам. Отметим некоторые, наиболее важные: большие размерность интеграла (равная числу нормальных координат N) и их общее число ($\sim N^2$); сильное (практически полное) перепутывание нормальных координат комбинирующих состояний и высокая степень неортогональности матрицы Душинского J ; очень большой сдвиг систем нормальных координат изомеров g и высокие значения квантовых чисел. Поэтому необходимы специальные методы расчета таких интегралов, учитывающие отмеченные особенности, а также принимающие во внимание, как правило, более низкие требования к точности их вычисления (часто только порядок

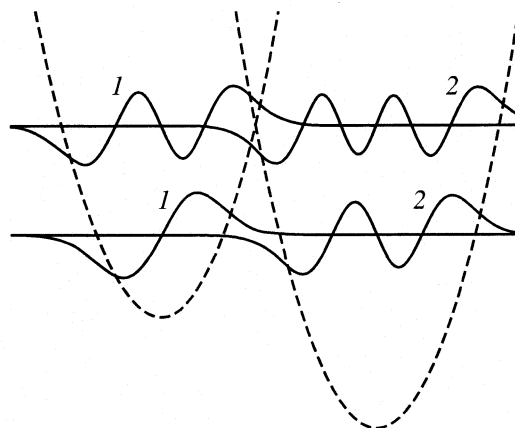


Рис. 1. Вид колебательных волновых функций изомеров 1 (1) и 2 (2) для уровней, отвечающих критической точке и ниже нее (одномерный случай). Значимое по величине перекрывание функций изомеров формируется их спадами (“хвостами”) и локализовано в области критической точки, поскольку волновая функция одного изомера близка к нулю в области “ямы” другого.

величины), что обеспечило бы высокое быстродействие и достаточную по точности предсказательную способность вычислений при массовых моделированиях рассматриваемых процессов.

В данной работе предлагается такой метод и анализируются особенности моделирования изомерных переходов сложных молекул.

МЕТОД РАСЧЕТА ИНТЕГРАЛОВ ПЕРЕКРЫВАНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ИЗОМЕРОВ

Наибольший интерес представляют молекулярные изомерные преобразования (безызлучательные переходы) через возбужденные состояния, по энергии близкие к критической точке – точке пересечения ППЭ изомеров с минимальной энергией, отвечающей вершине барьера (седловой точке) между потенциальными ямами изомеров (фотохимия), или ниже нее (туннельные, подбарьерные переходы – температурные реакции) [13]. Остановимся именно на этом случае, отметив, что выше критической точки процесс во многом носит стохастический характер (высокая плотность уровней) и требует специального рассмотрения и подходов.

Для критической точки, а тем более ниже нее, характерной особенностью перекрывания колебательных волновых функций изомеров является их наложение “хвостами”, что хорошо видно на рис. 1. При этом основные, “осциллирующие” части волновых функций практически не играют роли в формировании их перекрывания. Учтем эту специфику задачи и используем подход, заключающийся в аппроксимации наиболее значи-

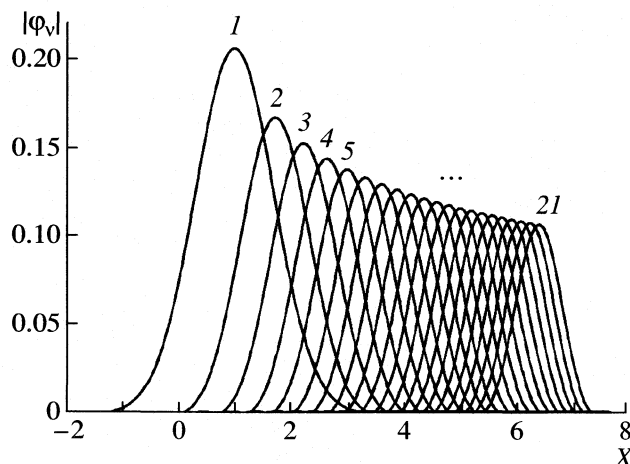


Рис. 2. Перекрывание $\phi_v = \psi_v^{(1)}\psi_v^{(2)}$ волновых функций изомеров ($v = 0, 1, 2, \dots, 20$); соответственно кривые 1, 2, 3, ..., 2l) для уровней, отвечающих критической точке.

мых частей волновых функций (“хвосты”) гауссовыми экспонентами, не принимая во внимание несущественную в данном случае “осциллирующую” часть. Основанием для выбора именно га-

Параметры n_v, a_v, X_{0v} гауссовых экспонент (3), аппроксимирующих “хвосты” волновых функций гармонического осциллятора ψ_v

v	X_{0v}	a_v	n_v	v	X_{0v}	a_v	n_v
0	0.000	1.414	0.751	21	6.120	0.779	0.448
1	1.000	1.191	0.599	22	6.274	0.773	0.446
2	1.581	1.100	0.560	23	6.425	0.768	0.445
3	2.034	1.043	0.538	24	6.572	0.763	0.443
4	2.418	1.002	0.523	25	6.717	0.758	0.441
5	2.756	0.971	0.512	26	6.858	0.753	0.440
6	3.063	0.945	0.503	27	6.997	0.748	0.438
7	3.344	0.924	0.496	28	7.133	0.744	0.437
8	3.606	0.906	0.490	29	7.267	0.740	0.436
9	3.853	0.889	0.484	30	7.398	0.736	0.435
10	4.085	0.875	0.480	31	7.528	0.732	0.433
11	4.307	0.862	0.475	32	7.655	0.728	0.432
12	4.518	0.851	0.472	33	7.780	0.725	0.431
13	4.721	0.840	0.468	34	7.904	0.721	0.429
14	4.916	0.831	0.465	35	8.025	0.718	0.429
15	5.104	0.822	0.462	36	8.145	0.714	0.427
16	5.286	0.813	0.459	37	8.263	0.711	0.426
17	5.462	0.806	0.457	38	8.379	0.708	0.426
18	5.633	0.798	0.455	39	8.494	0.705	0.425
19	5.800	0.791	0.452	40	8.608	0.702	0.424
20	5.962	0.785	0.450				

уссовых функций служит не только удобство их использования при вычислении многомерных интегралов наложения, позволяющее их факторизовать [27], но и свойства волновых функций гармонического осциллятора – гауссова асимптотика и близость формы перекрывания при большом сдвиге к гауссовой (см. рис. 2).

Представим волновые функции гармонических осцилляторов в виде

$$\psi_v = n_v \exp[-(X - X_{0v})^2/a_v^2] \quad (3)$$

и определим параметры n_v, a_v, X_{0v} такой аппроксимации из условия наилучшего воспроизведения перекрывания функций $\phi_v \equiv \psi_v^{(1)}\psi_v^{(2)}$ и интеграла $I_v \equiv \int \phi_v dX$ для уровней, отвечающих критической точке, а именно: значения интегралов от перекрывания точных и приближенных функций одинаковы и максимальные значения перекрывания точных и приближенных функций также одинаковы. Тогда имеем

$$a_v = (2/\pi)^{1/2} I_v / \phi_v^{\max},$$

$$n_v = |\phi_v^{\max}|^{1/2} \exp[((2v + 1)^{1/2} - X_{0v})^2/a_v^2],$$

где I_v – значение интеграла для точных функций, $\phi_v^{\max} = \max(\phi_v(X))$, X_{0v} отвечает координате соответствующего максимума волновой функции ψ_v и учтено соотношение $v + 1/2 = g^2/8$ между сдвигом g ППЭ изомеров и квантовыми числами v уровней в критической точке [13]. Полученные значения параметров приведены в таблице.

Выбранные критерии построения аппроксимирующих функций для рассматриваемой задачи оказались весьма эффективными и обеспечили очень высокую точность, причем не только в случае перекрывания функций гармонического осциллятора с одинаковыми квантовыми числами ($v^{(2)} = v^{(1)}$), для которого, собственно, и получены соответствующие параметры (максимальное отклонение от точных значений $|\delta\phi| < 0.004$; рис. 3а), но и в случае сильно различающихся квантовых чисел (например, для $v^{(2)} = v^{(1)} + 10$ значение $|\delta\phi| < 0.03$; рис. 3б).

Характерно, что погрешность приближенного представления перекрывания с использованием функций (3) носит осциллирующий характер (рис. 3), обеспечивая тем самым высокую точность вычисления искомого интеграла перекрывания. Действительно, в широком диапазоне значений квантовых чисел $v^{(2)}, v^{(1)}$ уровней, отвечающих критической точке, относительная погрешность $|\delta S_v| \leq 1\%$ (рис. 4). Важно, что и для всех уровней, лежащих ниже критической точки, точность вычисления интеграла достаточно высока. Хотя относительная погрешность может достигать десятков про-

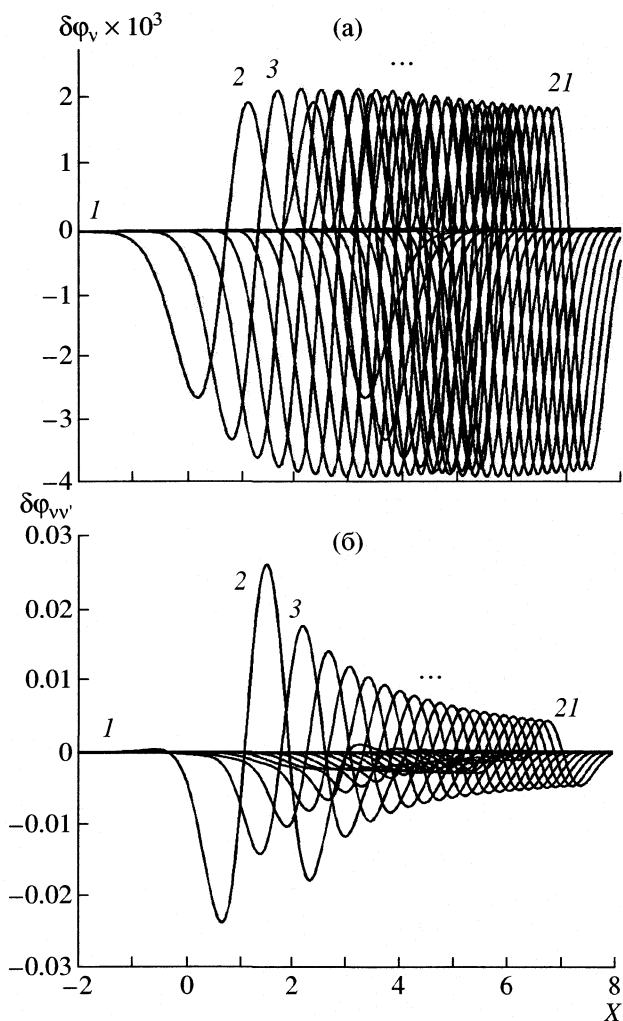


Рис. 3. Погрешность $\delta\varphi_{v v'}$ аппроксимации перекрытия $\varphi_{v v'} = \psi_v^{(1)} \psi_{v'}^{(2)}$ волновых функций изомеров ($v = 0, 1, 2, \dots, 20$; соответственно кривые 1, 2, 3, ..., 21) для уровней, отвечающих критической точке, при $v' = v$ (а) и $v' = v + 10$ (б).

центров, но в этом случае значение самого интеграла уменьшается на порядки величины. Например, при величине сдвига ППЭ изомеров $g \approx 6.6$,

$$\begin{aligned} \langle v^{(2)} | X_i^{(1)} X_j^{(2)} | v^{(1)} \rangle = & 0.5 [(v_i^{(1)} v_j^{(2)})^{1/2} \delta(v_i^{(1)}) \delta(v_j^{(2)}) \langle v^{(2)} | v^{(1)} \rangle + ((v_i^{(1)} + 1) v_j^{(2)})^{1/2} \delta(v_j^{(2)}) \langle v^{(2)} | v^{(1)} \rangle + \\ & + (v_i^{(1)} (v_j^{(2)} + 1))^{1/2} \delta(v_i^{(1)}) \langle v^{(2)} | v^{(1)} \rangle + ((v_i^{(1)} + 1) (v_j^{(2)} + 1))^{1/2} \langle v^{(2)} | v^{(1)} \rangle], \end{aligned} \quad (4)$$

где введены обозначения

$$\delta(n) = \begin{cases} 0, & n = 0 \\ 1, & n \neq 0, \end{cases}$$

$$v^{(1)''} = \begin{cases} v_k^{(1)}, & k \neq i \\ v_i^{(1)} - 1, & k = i, \end{cases}$$

$$v^{(1)''} = \begin{cases} v_k^{(1)}, & k \neq i \\ v_i^{(1)} + 1, & k = i \end{cases}$$

(аналогично для $v^{(2)}$ с заменой i на j), а для интегралов кондоновского типа в выражении (4) получаем

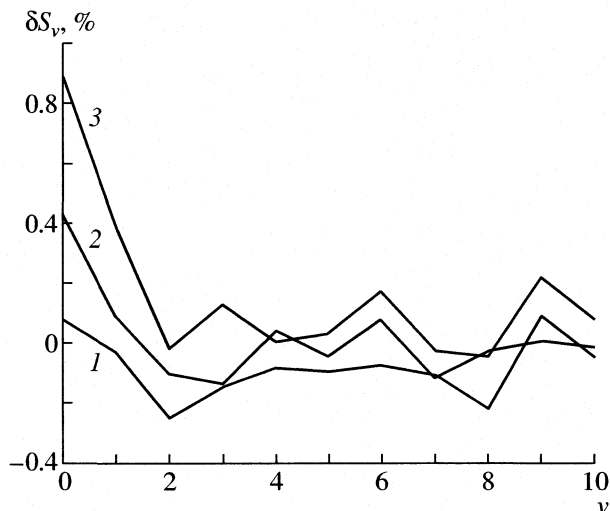


Рис. 4. Зависимости относительной погрешности δS_v вычисления интегралов перекрытия $S_v = \langle v^{(2)} | v^{(1)} \rangle$ с использованием гауссовой аппроксимации (3) от значений квантовых чисел $v \equiv v^{(1)}$ при $v^{(2)} = v^{(1)}$ (1), $v^{(1)} + 5$ (2) и $v^{(1)} + 10$ (3).

когда критическая точка отвечает уровню $v = 5$, для колебательного состояния с $v = 1$ погрешность вычислений интеграла составляет $\sim 25\%$, а его величина крайне мала – $\sim 3 \times 10^{-4}$, что на три порядка меньше, чем в критической точке. Это хорошо видно на рис. 5, где приведены зависимости интегралов $\langle v^{(1)} | v^{(2)} \rangle$ ($v^{(2)} = v^{(1)}$) и относительных погрешностей их вычисления от величины сдвига g . Для разных квантовых чисел v вертикальными линиями указаны области значений g , при которых соответствующие уровни наиболее близки к критической точке.

Используя полученную аппроксимацию волновых функций гармонического осциллятора (3), можно легко получить выражение для искомого интеграла наложения $\langle v^{(2)} | X_i^{(1)} X_j^{(2)} | v^{(1)} \rangle$. Действительно, с учетом рекуррентных соотношений для волновых функций гармонического осциллятора имеем

$$\langle v^{(2)} | v^{(1)} \rangle = |\det J|^{1/2} \pi^{N/2} \det N_v^{(1)} \det N_v^{(2)} \det A_v^{(1)} (\det D)^{-1/2} \times (5) \\ \times \exp\{-\Delta \tilde{X}_0 A_v^{(1)-1} [1 - (1 + \tilde{J}_a J_a)^{-1}] A_v^{(1)-1} \Delta X_0\}.$$

В формуле (5) N_v и A_v – диагональные матрицы с элементами $N_{vii} = n_{v_i}$ и $A_{vii} = a_{v_i}$, $\Delta X_0 = X_0^{(1)} - X_0^{(2)} = X_0^{(1)} - J^{-1} X_0^{(2)} + J^{-1} g$ – матрица-столбец расстояний между центрами гауссовых функций в координатах первого изомера, $D = \tilde{U} (1 + \tilde{J}_a J_a) U$, U – некоторое унитарное преобразование, приводящее матрицу $(1 + \tilde{J}_a J_a)$ к диагональному виду, $J_a = A_v^{(2)-1} J A_v^{(1)}$. Множитель $|\det J|^{1/2}$ появляется из-за того, что волновые функции изомера 2 нормированы в пространстве координат $X^{(2)}$, а интегрирование в выражении (5) осуществляется по координатам $X^{(1)}$. Знаки коэффициентов n_{v_i} , от которых зависит знак интеграла (5), легко определяются, а именно: для четных v_i он положительный, а для не-

четных совпадает со знаком соответствующей координаты критической точки $X_{isi}^{(1)}$ (или $X_{isi}^{(2)}$).

Весовой множитель $X_i^{(1)} X_j^{(2)}$ в искомом матричном элементе (4) “деформирует” перекрывание волновых функций изомеров, что выражается в необходимости вычисления интегралов наложения для функций со смещенными на единицу квантовыми числами. Это приводит к существенному увеличению погрешности вычисления интегралов, но только для единственного случая, когда квантовое число одного из комбинирующих состояний или обоих равно нулю ($v_i^{(1)} = 0$ и/или $v_j^{(2)} = 0$), т.е. при малых величинах соответствующих элементов вектора сдвига g . На рис. 5 хорошо видно, что в области значений смещений g , соответствующих перекрыванию вблизи критической точки и ниже нее функций с $v = 0$, для интегралов с квантовыми числами $v = 1$ возникает большая погрешность, достигающая 85% при $g \approx 0$ (см. на рис. 5 область $-2 < g < 0$). Видно также, что для всех других областей ($v \neq 0$) переход к квантовым числам, большим или меньшим на единицу, не меняет величины погрешности. Причина такой особенности вполне ясна и обусловлена достаточно полным (а не “хвостами”) перекрыванием волновых функций в этом случае ($v = 0$, $|g| < 2$). Эта ошибка легко исключается, и, как показали модельные расчеты, погрешность вычисления интегралов вида (4) оказывается такой же, что и для интегралов кондоновского типа, если в аппроксимации функции с $v = 1$ использовать не одну, а две (для “левого” и “правого” максимумов) гауссовы экспоненты с теми же самыми параметрами (таблица).

Как отмечалось выше, матрица J в преобразовании нормальных координат комбинирующих состояний является неортогональной. Это связано с различием геометрии молекул в этих состояниях [21, 22, 28], отражает отличия масштабов в пространстве координат $X^{(1)}$, $X^{(2)}$ и в общем случае может приводить к существенным погрешностям при вычислении интегралов (4) с использованием аппроксимации волновых функций (3) вследствие нарушения условия перекрывания “хвостами” при больших изменениях масштабов (сама по себе неортогональность J учитывается в методе точно в факторе $\tilde{J}_a J_a$). Тем не менее, как показал анализ, для наиболее типичных для межизомерных переходов случаев, когда масштабы меняются не более чем в 2 раза ($0.5 < \text{norm}(J) < 2$), погрешность, связанная с нарушением условия перекрывания “хвостами” вследствие неортогональности матрицы J , не превышает 10%, что вполне приемлемо для рассматриваемых задач. Характерно, что эти погрешности всегда приводят к завышению модуля интеграла.

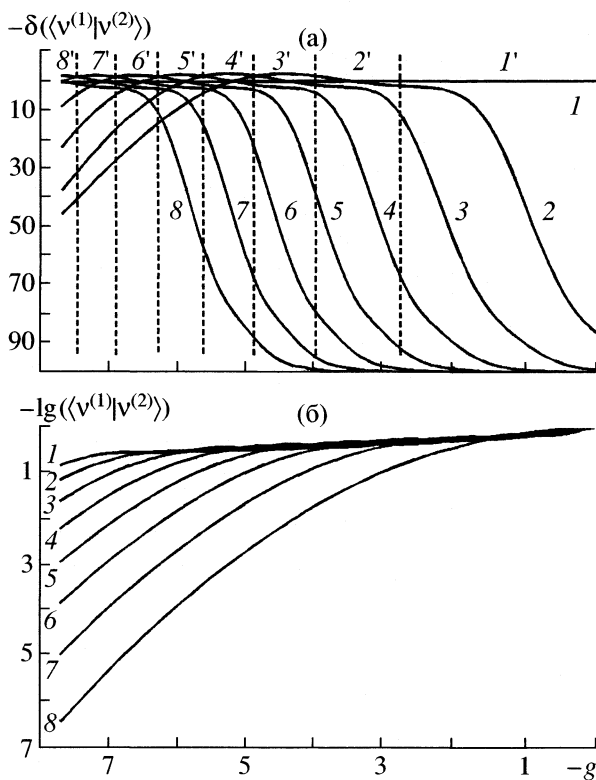


Рис. 5. Зависимости относительных погрешностей вычисления интегралов перекрывания (а) и их значений (б) от величины сдвига ППЭ для квантовых чисел $v^{(2)} = v^{(1)} = 0$ (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5), 5 (6), 6 (7) и 7 (8). Указаны (цифрами со штрихами) соответствующие этим квантовым числам области значений вектора сдвига g , в которых уровни наиболее близки к критической точке.

Для сложных молекул с большим числом колебательных степеней свободы количество слагаемых в выражении для искомого матричного элемента S_v (2), определяющего вероятность межизомерного перехода, велико ($\sim N^2$). Проведенные модельные расчеты показали, что даже в случае регулярных погрешностей (например, из-за неортогональности J) накопления ошибок при суммировании в выражении (2) не происходит, поскольку знаки интегралов в отдельных слагаемых различаются, и, в целом, погрешности вычисления многомерных матричных элементов S_v (2) с использованием данного метода не превышают 10%.

Быстродействие этого метода вычисления интеграла перекрывания колебательных волновых функций комбинирующих состояний изомеров S_v (2) очень высоко и, что важно в данном случае, практически не зависит от квантовых чисел уровней и степени перепутывания нормальных координат состояний. Например, для 15-тимерного случая (изомерный переход аллен–метилацетилен) время вычисления матричного элемента S_v на персональном компьютере средней мощности составляет несколько секунд.

ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ ИЗОМЕРНЫХ ПЕРЕХОДОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Остановимся на общей процедуре расчета вероятностей и используемых моделях для описания межизомерного перехода сложных молекул. В рассматриваемом подходе для моделирования межизомерных переходов сложных молекул и предлагаемом методе расчета вероятностей соответствующего внутримолекулярного процесса мы опираемся на гармоническое приближение при описании колебательных состояний изомеров. Ясно, что полное пренебрежение ангармоническими эффектами будет приводить к существенному завышению энергии критической точки и квантовых чисел уровней, ей отвечающих (см. рис. 6). Учет ангармонизма колебаний может быть проведен в полном и достаточно точном виде с использованием развитых вариационных методов решения таких задач [29]. В этом случае ангармонические колебательные функции представляются в виде суммы гармонических (базисных), а искомые матричные элементы (2) – в виде суммы матричных элементов от гармонических функций, рассмотренных выше. Таким образом, задача решается в общем случае, и учет ангармонизма не приводит к ее значительному усложнению, поскольку число значимых слагаемых в матричном элементе невелико [29] (напомним, определяющее значение имеет перекрывание “хвостов” волновых функций), а каждое из них, как отмечено выше, вычисляется легко и быстро.

Такой полный и достаточно точный учет ангармонизма может оказаться необходимым при рассмотрении элементарного акта изомерного преобразования молекулы, регистрируемого в особых спектральных экспериментах высокого разрешения для одиночных молекул. В типично наблюдаемых процессах изомеризации (спектральными или химическими методами) решающее значение имеют две составляющие – элементарный акт и кинетический (или диффузный) фактор. Второй обусловлен контактом молекул за счет соударений и отражает свойства среды, которые в этом случае необходимо принимать во внимание.

Анализ предложенной молекулярной модели для описания и предсказания температурного фактора кинетики процессов изомеризации молекул показал, что она адекватно отражает наблюдаемые на опыте зависимости (равновесное распределение молекул по уровням после реакции, количества молекул в разных изомерных формах, температурная зависимость констант скорости и др.) [14]. При учете температурного фактора явно выделяются два различных типа термических реакций – “быстрые”, когда квантовые биения играют роль лишь инициатора и внутренней причины межизомерных переходов, а его динамика полностью определяется характеристикой температурной релаксации, и “медленные”, в кинетике которых могут явно, как наложение на основную динамику, проявляться осциллирующие факторы. При этом ключевое значение имеет именно определение типа реакции, и поэтому, даже при количественном описании кинетики, не требуется высокой точности вычисления частот квантовых биений, а вполне достаточно определение по-

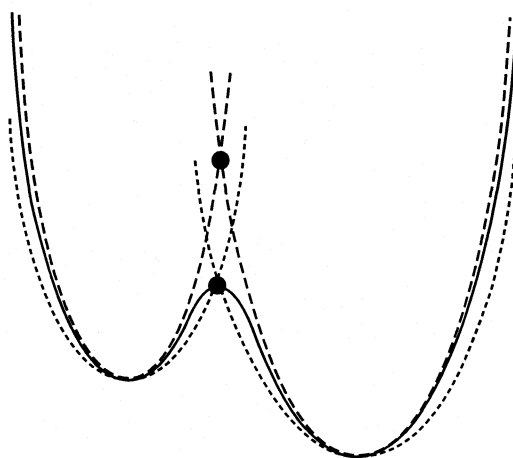


Рис. 6. Схематическое изображение ППЭ изомеров (сплошная линия), ее модельного представления в гармоническом приближении (штриховая) и при приближенном учете ангармонизма в области вершины барьера (пунктирная). Кружочками обозначено положение критической точки для гармонической и ангармонической моделей.

рядка их величин. Поэтому можно ограничиться приближенными моделями описания ангармонизма колебаний. Подчеркнем, что это справедливо и для анализа собственно элементарного акта (для одиночных молекул), если учесть, что в этом случае как правило достаточно знания ангармонических функций не всех колебательных уровней, а лишь тех (или того), которые непосредственно участвуют в межизомерном переходе (резонирующие уровни).

Вполне приемлемым представляется подход, заключающийся в переходе к модельной ППЭ, также гармонической, но “уширенной” по сравнению с исходной так, чтобы правильно передать ширину ямы и уровни энергии вблизи вершины потенциального барьера, положение критической точки, а, следовательно, общую форму соответствующих волновых функций в области их перекрывания “хвостами” и само перекрывание (см. рис. 6). Ясно, что такая модельная ППЭ будет плохо описывать нижние колебательные состояния, но для высоких по энергии, близких к критической точке, для которых и необходим учет ангармонизма, вполне корректна и достаточна по точности воспроизведения рассматриваемого эффекта. Применение такого подхода к описанию высоко возбужденных колебательных состояний и обертоновых колебательных спектров показало его высокую эффективность [29] – уровни с высокими квантовыми числами и их спектральные проявления очень хорошо воспроизводятся в гармонической модели с “уширенной” ППЭ.

Обратим внимание еще на одну особенность. Величины интегралов перекрывания колебательных волновых функций для уровней вблизи критической точки слабо зависят от значений квантовых чисел $v^{(2)}$, $v^{(1)}$ комбинирующих состояний (см., например, рис. 4). Это обусловлено тем, что перекрывание функций мало меняется при изменении квантовых чисел (см. рис. 2) вследствие очень незначительного изменения, особенно для больших значений квантовых чисел, “хвостов” колебательных функций, проявляющегося, например, в очень малых изменениях параметров аппроксимирующих их гауссовых экспонент (см. таблицу). Так, для координат, отвечающих большим элементам вектора сдвига ($|g_i| \geq 6$) и определяющих структурную изомерную перестройку молекулы, величины соответствующих одномерных интегралов лежат в области $|S_{v_i}| \approx 0.15-0.1$. Для координат, мало деформируемых при изомерных переходах, с малыми значениями элементов вектора сдвига, аналогичными изменениями при внутриизомерных вибронных переходах ($0 \leq \leq |g_i| \leq 2$), величины интеграла близки к единице, хотя их разброс существенно больше ($1 \geq |S_{v_i}| \geq 0.3$). Поэтому возможны грубые оценки порядка величин интегралов уже по значениям элементов вектора сдвига g .

Отсюда вытекает важное следствие, качественно понятное уже на уровне общих физических представлений. Если считать, что все элементы вектора сдвига $|g_i| \geq 2$, т.е. значительно деформируется вся молекула, и ее возмущение при изомерной перестройке не локализовано, то все одномерные составляющие полного интеграла перекрывания будут $\sim 10^{-1}$, а его значение с увеличением размерности задачи будет уменьшаться как степенная функция $|S_{v_i}| \sim 10^{-N} \approx 10^{-3N_{\text{ат}}}$. При увеличении размера молекулы ее энергия растет ($E_{ev} \sim N_{\text{ат}}$), но значение интеграла уменьшается существенно быстрее, так что даже для относительно небольших молекул вероятность такого межизомерного перехода будет пренебрежимо малой. Поэтому совершенно ясно, что при межизомерных переходах крайне важна локальность структурных преобразований, затрагивающих в основном относительно небольшую атомную группировку молекулы (ее фрагмент).

В свою очередь, из принципиально важного требования локальности структурных деформаций следует необходимость наличия в изомерах характеристичных (по форме) колебаний, которые описывают такие деформации. Это подтверждается при качественном рассмотрении большого числа хорошо известных реакций путем визуального анализа колебательных движений атомов комбинирующих изомерных форм сложных молекул. Во всех случаях явно выделялись одно-два характерных колебания, по форме отвечающих такой структурной перестройке атомов при изомеризации [12, 30–35]. Требование характерности колебаний существенно упрощает учет ангармонизма для сложных молекул, сводя его лишь к нескольким “ключевым” колебаниям, активным в данном процессе перестройки.

Для проверки этих выводов общего характера нами было проведено моделирование межизомерного перехода аллен–метилацетилен. Его результаты показали, что даже в этом случае, когда молекула невелика ($N_{\text{ат}} = 7$, $N = 15$), в ней явно выделяются два колебания, ответственные за соответствующую атомную перестройку, при которой осуществляется перенос протона, – изменение СН-связи и деформация угла ССС ($\nu_i \sim 3000$ и 300 см^{-1}). То, что именно эти колебания ответственные за эффект изомеризации, отражается в элементах вектора сдвига g ($|g_i| \approx 13$), для других колебаний $|g_i| \leq 3$. При таких относительно малых элементах g_i не может произойти изомеризация. Лишь три элемента, отвечающие деформационным колебаниям и валентному СС с частотами ~ 300 , 700 и 1400 см^{-1} , лежат в диапазоне $5 \leq |g_i| \leq 8$, но их роль не является определяющей для данной структурной перестройки.

Учет ангармонизма колебаний путем перехода к “уширенным” ППЭ изомеров в самом простей-

шем варианте, когда все частоты уменьшались в α раз (α – “масштабирующий” ангармонический фактор), показал существенное увеличение значения матричного элемента. Например, при увеличении α от 1.5 до 4 интеграл перекрывания увеличивается на 3 порядка. Это увеличение матричного элемента S_v обусловлено, как ни покажется это, на первый взгляд, неожиданным, колебаниями, для которых элементы вектора сдвига g_i относительно невелики: именно для них малые изменения квантовых чисел ($\Delta v = 0-2$) дают существенное изменение интеграла перекрывания (см. рис. 4). Даже при относительно малом ангармонизме (малые величины квантовых чисел; $v \leq 3$) влияние таких колебаний на величину S_v будет значительным вследствие большого их числа.

Степень перепутывания нормальных координат изомеров полная, и их соотношение по форме (как это делается при анализе вибронных спектров) практически невозможно; можно делать выводы лишь о качественном сопоставлении, опираясь, прежде всего, на величины частот. Заметим, что степень неортогональности матрицы перепутывания ($\text{norm}(J) = 1.9$) относительно невелика даже при столь большой структурной перестройке молекулы и существенных изменениях частот колебаний, что подтверждает сделанные выше оценки. Такое перепутывание приводит к тому, что координаты критической точки не лежат на прямой, соединяющей минимумы ППЭ изомеров. Это коррелирует с данными о сложном движении “по оврагу” при исследованиях путей реакций полуклассическими методами. Как следствие резонирующие уровни изомеров, отвечающие критической точке, включают в себя высокие обертона колебаний с относительно малыми элементами g_i вектора сдвига. В данном случае – колебания $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ метилацетилена и аллена ($|g_i| \approx 2$).

Ясно, что использование простейших однодвумерных моделей, учитывающих только колебания, определяющие изомерную перестройку, некорректно, если мы хотим найти наиболее вероятный путь при наименьших энергиях возбуждения. Например, переход к “двумерной” модели путем зануления всех квантовых чисел кроме двух наиболее значимых приводит к уменьшению величины интеграла перекрывания на 4 порядка (при “масштабирующем” ангармоническом факторе $\alpha = 4$; при $\alpha < 4$ эффект еще более значительный). Причем даже при увеличении значений квантовых чисел этих двух главных колебаний, таком чтобы соответствующий уровень энергии отвечал критической точке, т.е. имел бы ту же энергию, что и в полном многомерном случае, интеграл оказывается меньшим на порядок.

Таким образом, роль колебаний, казалось бы, “неактивных” в межизомерном переходе весьма высока вследствие очень большой степени пере-

путывания нормальных координат. Она заключается в смещении области “переходного состояния” (критической точки) от прямой, соединяющей положения минимумов ППЭ изомеров в многомерном координатном пространстве, т.е. в определении “пути” химической реакции. Кроме того, роль этих колебаний заключается также в их существенном и трудно оцениваемом без прямого расчета влиянии на величину полного интеграла перекрывания S_v и соответственно вероятности перехода вследствие весьма большого их количества и “разброса” значений отвечающих им одномерных интегралов (см. выше оценки для $|g_i| \leq 2$). Тем не менее, грубые оценки возможности межизомерного перехода качественного характера (на уровне да/нет) могут проводиться с использованием упрощенных моделей и приведенных выше оценок значений одномерных интегралов перекрывания колебательных волновых функций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ показал, что предлагаемый метод вычисления многомерных интегралов наложения колебательных волновых функций комбинирующих (резонирующих) состояний изомеров при моделировании межизомерных переходов сложных молекул и определении их вероятностей вполне эффективен как по требуемой точности, так и по быстроте расчетов. Для получения результатов количественного, а не только качественного характера, необходимо проводить полный расчет с учетом всех нормальных колебаний молекул, не ограничиваясь простейшими одно-двухмерными моделями.

Ангармонизм колебаний играет существенную роль в таких процессах. Для его учета вполне приемлем и корректен апробированный ранее при исследовании обертоновых спектров сложных молекул приближенный метод, заключающийся в использовании гармонических по виду ППЭ, но соответствующим образом “уширенных” для правильного воспроизведения высоких по энергии колебательных состояний (в данном случае изомерного преобразования молекул и для правильного описания области локализации критической точки). Выбор “масштабирующих” ангармонических факторов должен носить дифференцированный по нормальным колебаниям характер и включать все колебания молекул, даже, на первый взгляд, неактивные в межизомерной внутримолекулярной перестройке. Это усложняет саму процедуру моделирования таких процессов, но с учетом развитых методов она вполне реализуема для сложных молекул.

В общем виде процедура моделирования межизомерных структурных преобразований молекул должна включать в себя следующие этапы.

Полный расчет гармонических колебаний изомеров для рассматриваемого электронного состояния (основного или возбужденного). Определение положения критической точки и соответствующих резонирующих уровней. Проведение квантово-химического расчета ППЭ, а именно энергии и координат, отвечающих седловой точке. На основе этих данных и полученных для исходной гармонической модели решение обратной задачи с целью определения необходимых “масштабирующих” ангармонических факторов. Для полученной приближенной ангармонической модели вычисление интегралов перекрывания колебательных волновых функций и частоты квантовых биений резонирующих состояний (вероятности изомер-изомерного перехода). Проведение расчета кинетики рассматриваемого процесса и его спектральных проявлений.

В настоящее время для всех перечисленных этапов моделирования имеются соответствующие методы и программные комплексы, апробированные на конкретных расчетах, за исключением единственного – решения обратной задачи для определения “масштабирующих” ангармонических факторов. Общие принципы постановки такой обратной задачи и алгоритм ее решения вполне ясны, но они требуют специального рассмотрения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 04-03-32086а, № 04-03-32087а) и Президента Российской Федерации (грант № НШ-1186.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Femtochemistry: Ultrafast Chemical and Physical Processes in Molecular Systems / Ed. by M. Chergui. Singapore: World Scientific, 1996.
2. Zewail A.H. // Adv. Chem. Phys. 1997. V. 101. P.892.
3. Zhong D., Diau E.W.-G., Bernhargt T.M. et al. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 298. P. 129.
4. Петрухин А.Н., Антипин С.А., Гостев Ф.Е. и др. // Хим. физика. 2000. Т. 19. С. 90.
5. The Reaction Path in Chemistry: Current Approaches and Perspectives / Ed. by D. Heidrich. Dordrecht: Kluwer, 1995.
6. Tuckerman M.E., Ungar P.J., Roseninge T. von, Klein M.I. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 12788.
7. Reichardt D., Bonacic-Koutecky V., Fantucci P., Jellinek J. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 279. P. 129.
8. Li G., Hase W.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 7124.
9. Horii T., Abe Y., Nakao R. // J. Photochem. Photobiol. A. 2001. V. 144. P. 119.
10. Li Sh., Yu X., Xu Zh., Li Z., Sun Ch. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2001. V. 540. P. 221.
11. Aminova R.M., Ermakova E. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 359. P.184.
12. Грибов Л.А. От теории спектров к теории химических превращений. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 365 с.
13. Баранов В.И., Грибов Л.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 4. С. 763.
14. Баранов В.И., Грибов Л.А. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 12. С. 2180.
15. Баранов В.И., Грибов Л.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 2004. Т. 71. С. 421.
16. Баранов В.И., Завалий М.В., Грибов Л.А. // Там же. 2003. Т. 70. С. 628.
17. Баранов В.И., Завалий М.В., Грибов Л.А. // Там же. 2004. Т. 71. С. 295.
18. Баранов В.И., Грибов Л.А. // Там же. 2003. Т. 70. С. 735.
19. Грибов Л.А. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 59. С. 1337.
20. Грибов Л.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. С. 1161.
21. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул: Теория и методы расчета. М.: Наука, 1997. 475 с.
22. Baranov V.I., Zelent' sov D.Yu. // J. Mol. Struct. 1994. V. 328. P. 179.
23. Baranov V.I., Gribov L.A., Zelent' sov D.Yu. // Ibid. 1994. V. 328. P. 189.
24. Baranov V.I., Zelent' sov D.Yu. // Ibid. 1994. V. 328. P. 199.
25. Baranov V.I., Gribov L.A., Zelent' sov D.Yu. // Ibid. 1996. V. 376. P. 475.
26. Baranov V.I., Gribov L.A., Djenjer V.O., Zelent' sov D.Yu. // Ibid. 1997. V. 407. P. 177.
27. Баранов В.И., Грибов Л.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1978. Т. 28. С. 117.
28. Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. С. 217.
29. Грибов Л.А., Павлючко А.И. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1998. 334 с.
30. Грибов Л.А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 83.
31. Грибов Л.А. // Там же. 2001. Т. 75. С. 290.
32. Грибов Л.А. // Там же. 2001. Т. 75. С. 573.
33. Грибов Л.А. // Там же. 2001. Т. 75. С. 1403.
34. Грибов Л.А. // Там же. 2001. Т. 75. С. 1638.
35. Грибов Л.А. // Там же. 2001. Т. 75. С. 1775.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.351.36

ОЦЕНКА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА И РАСТВОРИТЕЛЯ ПО ИК-СПЕКТРАМ

© 2005 г. Б. Н. Соломонов, М. А. Варфоломеев, А. Е. Климовицкий, В. Б. Новиков

*Химический институт им. А.М. Бутлерова
Казанского государственного университета
E-mail: Boris.Solomonov@ksu.ru*

Поступила в редакцию 17.05.2004 г.

Изучено влияние среды на сдвиги частот валентных колебаний ОН-групп метанола с различными протоноакцепторами в серии растворителей. Предложен новый параметр растворителя, который хорошо описывает влияние среды на сдвиги частот. Проанализировано влияние среды на сдвиг частот валентных колебаний S=O, P=O, C=O и N=O. Предложен способ оценки частоты валентных колебаний в газовой фазе по данным для растворов.

Известно, что растворитель оказывает значительное влияние на частоты валентных колебаний в ИК-спектрах [1–3]. Это влияние можно условно разделить на специфическое (образование донорно-акцепторных комплексов, в том числе с водородной связью (ВС) между молекулами растворителя и растворенного соединения) и неспецифическое, которое часто называют ван-дер-ваальсовым (ВВ):

$$\Delta\nu = \Delta\nu_{ВС} + \Delta\nu_{ВВ}, \quad (1)$$

где $\Delta\nu$ – сдвиг частоты валентного колебания связи комплекса в растворе по сравнению с газовой фазой, $\Delta\nu_{ВС}$ – сдвиг частоты, обусловленный образованием ВС, и $\Delta\nu_{ВВ}$ – сдвиг частоты, обусловленный ВВ-взаимодействием. При этом предполагается, что имеет место аддитивность в проявлении специфических и неспецифических взаимодействий.

Как было найдено в работах [4, 5], вклад ВВ-взаимодействий, влияющих на сдвиг частоты валентных колебаний ОН-группы метанола с различными протоноакцепторами (В) в растворе может быть сравним с величиной сдвига частоты валентного колебания ОН...В в газовой фазе. Поскольку часто о прочности водородной связи судят по величине сдвига частот валентных колебаний под действием протоноакцептора в растворе [2], представляется интересным вопрос оценки влияния ВВ на сдвиг частот.

В настоящей работе мы предлагаем способ оценки влияния ВВ-взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя на сдвиг частот валентных колебаний водородно-связанных групп, а также оценки этих частот в газовой фазе из экспериментальных данных для растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры получали на спектрометре Vector-22 (Bruker). Интерферограммы записывали с разрешением 1 см^{-1} , число сканов 64. Использовали кюветы из NaCl с толщиной поглощающего слоя 1 мм. Концентрации метанола в растворах варьировали в диапазоне 0.14–0.20, а концентрации оснований – в диапазоне 1–2 об. %, в зависимости от типа растворителя, при этом не наблюдалось изменения частоты валентных колебаний ОН-групп от концентрации. В качестве ошибок измерений в скобках приведены стандартные отклонения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работах [6, 7] нами предложен простой способ выделения вклада энтальпии специфического взаимодействия из энтальпии сольватации. Было получено уравнение, которое описывает энтальпию неспецифической сольватации неэлектролитов:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{сольв(несп)}}^{A/S} = & (\delta h^S - \delta h^{C_6H_{12}}) V_x^A + \Delta H_{\text{сольв}}^{A/C_6H_{12}} + \\ & + (a_{S_0} + b_{S_0} (\delta h^S)^{1/2}) [(\Delta H_p^{A/S_0} - \Delta H_p^{A/S}) - \\ & - (\delta h^{S_0} - \delta h^{C_6H_{12}}) V_x^A], \end{aligned} \quad (2)$$

где $\Delta H_p^{A/S_0}$, $\Delta H_p^{A/S}$ и $\Delta H_{\text{сольв}}^{A/C_6H_{12}}$ – энтальпии растворения соединения А в стандартном растворителе (S_0), растворителе (S) и циклогексане соответственно; δh^S , δh^{S_0} и $\delta h^{C_6H_{12}}$ – удельные относительные энтальпии образования полости в растворителе S, S_0 и циклогексане, соответственно. Согласно [6, 7], величина удельной относительной энтальпии образования полости представляет собой отношение энтальпии растворения алкана в растворителе

Таблица 1. Сдвиг максимума полос валентных колебаний ОН-групп относительно газовой фазы комплексов метанола ($\nu_{\text{газ}} = 3682 \text{ см}^{-1}$) и 1,1,1-трифторэтанола ($\nu_{\text{газ}} = 3659 \text{ см}^{-1}$) с основаниями в различных растворителях (см^{-1})

Основание	Газ	<i>n</i> -гексан	CCl_4	ТГФ	CH_2Cl_2	АН	НМ
Нитрометан (НМ)		(52)	(62)		(68)		76
Ацетонитрил (АН)	50	97	(121)		131	(142)	
Ацетон		(137)	150		(173)		(184)
1,4-Диоксан	94	140	(163)		(187)		
ТГФ	118	167	195	198	227	229	236
ДМСО		218	(259)	264	282	294	298
Пиридин	204	282	325	337	366	377	390
ТЭА		(428)	466	478	(506)	–	–
НМ (с ТФЭ)		88	97		110		117
ТГФ (с ТФЭ)		266	294		334		348
ДМСО (с ТФЭ)		318	350		386		408

Примечание. Данные по энтальпиям растворения алканов в CH_2Cl_2 взяты из работы [6]. В скобках приведены значения, полученные в настоящей работе, остальные – данные работы [4].

ле S к величине объема молекулы, который определяется по Мак-Говену [8].

Сумма двух первых членов в правой части уравнения (2) представляет собой сумму энтальпии образования полости в растворителе S для молекулы, имеющей объем V и энтальпии взаимодействия растворенного вещества A с циклогексаном. Третий член соответствует, согласно [7, 9], дополнительному ВВ-взаимодействию. Он состоит из двух множителей: первый представляет собой коэффициент превышения энтальпии дополнительного дисперсионного взаимодействия с данным растворителем S по сравнению со стандартным¹ растворителем S_0 . Этот множитель рассчитывается с помощью коэффициентов, зависящих от стандартного растворителя, из величины $(\delta h^S)^{1/2}$, характеризующей способность молекул растворителя S взаимодействовать друг с другом. Второй множитель представляет собой энтальпию взаимодействия A с S_0 относительно алкана-растворителя.

Параметр $(\delta h^S)^{1/2}$ в определенной степени аналогичен параметру Гильденбрандта $(\delta h_r^S = [(\Delta H_{\text{исп}}^S - RT)/V_M^S]^{1/2})$, квадрат которого отражает удель-

¹ Выбор S_0 зависит от поставленной задачи. В работах [6, 7] в качестве стандартного растворителя был выбран CCl_4 , так как главной целью исследования было определение энтальпии специфического взаимодействия электроноакцепторов (протонодоноров) с различными электронодонорными растворителями. В том случае, когда необходимо определить энтальпию специфического взаимодействия электронодоноров в протонодонорных растворителях лучше избегать тетрахлорметана в качестве стандартного растворителя, так как считают, что он может специфически взаимодействовать с триэтиламино (ТЭА), диэтиловым эфиром, тетрагидрофураном (ТГФ), 1,4-диоксаном и т.д. по причине их экзотермичного растворения в CCl_4 [7].

ную величину энтальпии образования полости в растворителе S [10]. Однако следует подчеркнуть, что параметр δh_r^S связан с разрывом всех связей растворитель–растворитель, так как он вычисляется из энтальпии испарения, в то время как в параметр $(\delta h^S)^{1/2}$ вкладывается лишь часть этих взаимодействий. Возможно, поэтому он лучше отражает неспецифические взаимодействия растворитель–растворитель, чем параметр Гильденбрандта [6, 7].

Мы проанализировали данные [4], сопоставив их с параметрами $(\delta h^S)^{1/2}$. Кроме того, в дополнение к результатам, полученным по методике [4], определили сдвиги частот валентных колебаний ассоциированных групп метанола относительно газовой фазы $\nu(\text{CH}_3\text{OH}(г)) = 3682 \text{ см}^{-1}$ [4, 11] с нитрометаном, ацетоном и триэтиламино в ряде растворителей.

Результаты представлены в табл. 1. На рисунке приведена зависимость сдвига частоты ОН-колебаний от параметра $(\delta h^S)^{1/2}$ для системы метанол–пиридин в различных растворителях. В табл. 2 приведены параметры корреляции для систем, представленных в табл. 1. Как видно из табл. 2, во всех случаях наблюдаются хорошие параметры корреляции.

Мы провели сопоставление экспериментальных результатов с использованием регрессионного анализа в рамках однопараметровых подходов, описывающих неспецифические взаимодействия, таких как функция Кирквуда $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$, параметр Гильденбрандта δh_r^S , а также π^* -константа Камлета–Эбода–Тафта [12]. Корреляции функции Кирквуда с полученными данными малозначимы. Если при сопоставлении $\Delta\nu$ с параметром

Гильденбрандта убрать точку, соответствующую гексану, получим значительно лучшие параметры корреляции, чем в случае использования функции Кирквуда. Достаточно высокие статистические показатели получаются при сопоставлении массива данных с π^* -константами. Однако и в этом случае, несмотря на удовлетворительные коэффициенты корреляции (от 0.95 до 0.99), стандартные отклонения оказались в 2–3 раза хуже полученных в табл. 2.

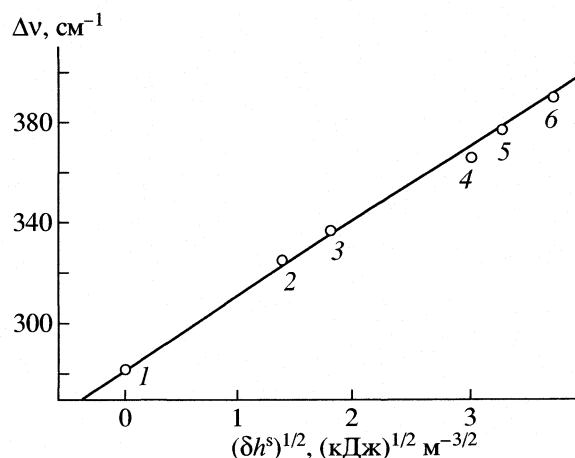
Как видно из табл. 2, тангенс угла наклона корреляционных зависимостей (отражающий сольватационный эффект) для комплексов метанола с протонноакцепторами увеличивается в следующем ряду: $\text{CH}_3\text{NO}_2 < \text{CH}_3\text{CN} < \text{CH}_3\text{COCH}_3 < \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 < \text{C}_4\text{H}_8\text{O} < \text{DMSO} < \text{C}_5\text{H}_5\text{N} < (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$. Это в основном соответствует увеличению прочности водородной связи метанола с протонноакцепторами [7].

Величина $(\delta h^S)^{1/2}$ в гексане равна нулю по определению [13, 14]. Мы предприняли попытку оценить данный параметр в газовой фазе. Вполне понятно, что эта величина должна быть отрицательной, поскольку соответствует ослаблению взаимодействия растворитель–растворитель относительно взаимодействия гексана в гексане до полного исчезновения.

Для определения $(\delta h^S)^{1/2}$ в газовой фазе мы подставили экспериментальные значения сдвига частоты $\Delta\nu$ в газовой фазе в уравнения, параметры которых представлены в табл. 2. В результате получили для комплексов с CH_3OH следующие значения:

Основание	CH_3CN	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	ТГФ	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
$-(\delta h^S)^{1/2}(\text{газ})$	3.57	2.59	2.56	2.61

Данные для системы метанол + ацетонитрил существенно отличаются от остальных. Возможно,



Зависимость сдвига частоты $\Delta\nu = \nu^{\text{газ}} - \nu$ валентных колебаний группы OH комплексов метанола в пиридине от параметра $(\delta h^S)^{1/2}$ [7]; 1 – гексан, 2 – CCl_4 , 3 – тетрагидрофуран, 4 – CH_2Cl_2 , 5 – ацетонитрил, 6 – нитрометан.

что значение 50 см^{-1} [15] для газовой фазы этой системы ошибочно. Аналогичное предположение было сделано Люком [4]. Поэтому мы вычислили среднюю величину $(\delta h^S)^{1/2}(\text{газ})$ по трем значениям и получили $-2.59(3)$.

Представлялось интересным выяснить, в какой мере данное значение пригодно для предсказания значений частот валентных колебаний связей $\text{S}=\text{O}$, $\text{P}=\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$ и $\text{N}=\text{O}$ в газовой фазе. Изучение вклада неспецифических взаимодействий на сдвиги частот валентных колебаний в перечисленных выше системах в определенной степени сложнее, чем изучение влияния среды на сдвиги частот, обусловленных образованием водородных связей. Это обусловлено, на наш взгляд, тем, что в первом случае очень трудно выделить группу растворителей, где могут быть исключены специфич-

Таблица 2. Параметры корреляции для комплексов метанол + основание и 1,1,1-трифторэтанол + основание (отмеченные звездочкой) в различных растворителях, полученные для уравнения $\Delta\nu = B(\delta h^S)^{1/2} + A$ (N – число точек)

Основание	A	B	R	S	$\nu_{\text{теор}}(\text{газ})$	$\nu(\text{газ})$	N
НМ	51.1 (13)	6.5 (5)	0.993	1.6	34		4
НМ*	87.3 (11)	8.0 (4)	0.997	1.2	67		4
АН	97.1 (16)	13.2 (7)	0.997	1.8	63	50	4
Ацетон	134.5 (21)	13.3 (9)	0.996	2.5	100		4
Диоксан	138.7 (6)	17.2 (3)	0.999	0.6	94	94	3
ТГФ	167.3 (36)	19.2 (15)	0.989	4.4	117	118	6
ДМСО	219.8 (27)	22.2 (11)	0.993	3.6	162		7
ТГФ*	265.4 (44)	23.1 (18)	0.994	5.1	206		4
Пиридин	283.6 (18)	28.5 (7)	0.999	2.2	205	204	6
ДМСО*	317.59 (14)	24.6 (6)	0.999	1.6	254		4
ТЭА	426.7 (4)	28.6 (2)	0.999	0.5	353		4

Таблица 3. Параметры корреляции для ряда частот валентных колебаний указанных соединений в различных растворителях, полученные для уравнения $\Delta\nu = B(\delta h^S)^{1/2} + A$ (N – в числе точек)

Соединение	A	$-B$	R	S	$\nu_{\text{теор(газ)}}$	$\nu_{\text{(газ)}}$	N	Ссылка
Диметилфосфинит	1272.7 (8)	4.6 (4)	0.98	1.2	1286	1289	8	[18]
Метилнитрит	1666.5 (17)	6.1 (8)	0.96	2.2	1682	1678	7	[18]
Этилацетат	1749.5 (10)	4.7 (4)	0.97	1.5	1762	1762	11	[17]
ДМСО	1082.6 (13)	7.1 (6)	0.98	1.8	1101	1103	7	[18]

ческие взаимодействия. С учетом того, что проявление сольватационного эффекта в указанных системах невелико ($10\text{--}30\text{ см}^{-1}$), вклад специфических взаимодействий может существенно исказить картину влияния ВВ-взаимодействий на сдвиги частот. Иное дело в рассмотренных выше Н-комплексах с метанолом. Здесь и большой сольватационный эффект (до 200 см^{-1} для частоты валентного колебания ОН-группы), и “закрытые” кислотно-основные центры. Отметим, что в случае использования растворителей, имеющих электрофильные центры в молекуле, следует учитывать явление кооперативности [16].

В табл. 3 приведены корреляционные соотношения между частотами колебаний С=О (этилацетат) [17], N=O (метилнитрит, колебание *транс*-конформера), S=O (диметилсульфоксид), и Р=О (диметилфосфинит, полоса, относящаяся к колебанию более полярного конформера) [18] в различных растворителях и параметром $(\delta h^S)^{1/2}$. Соединения были изучены в следующих растворителях: этилацетат – в C_6H_{14} , CCl_4 , $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, C_6H_6 , $\text{CH}_3\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{CH}_3\text{COSCH}_3$, ДМФА, ДМСО, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и CH_3CN ; метилнитрит – в C_6H_{14} , CCl_4 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, C_6H_6 , CHCl_3 , CH_3CN , CH_2Cl_2 ; диметилсульфоксид – в C_6H_{14} , CCl_4 , $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$, C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, CH_3CN , CH_2Cl_2 ; диметилфосфинит – в C_6H_{14} , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, CCl_4 , $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$, C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, CH_3CN , CH_3NO_2 . Значения $(\delta h^S)^{1/2}$ были взяты из работы [7].

Хотя коэффициенты корреляции в данном случае несколько хуже, чем в табл. 2, но величины стандартного отклонения примерно одинаковы. Значения $\nu(\text{газ})$ были рассчитаны по уравнениям табл. 3, исходя из величины $(\delta h^S)^{1/2}(\text{газ})$. Как видно, между экспериментальными и рассчитанными величинами наблюдается хорошее соответствие.

Таким образом, нами предлагается новый параметр растворителя для описания влияния неспецифического взаимодействия на сдвиг частоты валентных колебаний. Кроме того, предлагается способ оценки частоты этого типа колебаний в га-

зовой фазе по данным для растворов, полезный для тех систем, в которых измерения в газе могут оказаться в принципе невозможными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. С. 765.
2. Иогансен А.В. Инфракрасная спектроскопия и спектральное определение энергии водородной связи. М.: Наука, 1981. С. 288.
3. Эпштейн Л.М., Иогансен А.В. // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 229.
4. Luck W.A.P., Klein D. // J. Mol. Structure. 1996. V. 381. P. 83.
5. Allerhand A., Schleyer P.V.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 371.
6. Соломонов Б.Н., Новиков В.Б. // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74. С. 758.
7. Solomonov B.N., Novikov V.B., Varfolomeev M.A., Mileshko N.M. // J. Phys. Org. Chem. 2005. V. 18. P. 49.
8. Abraham M. H., McGowan J. C. // Chromatographia. 1987. V. 23. P.243.
9. Соломонов Б.Н., Новиков В.Б., Соломонов А.Б. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. С. 1126.
10. Hildenbrand J.H., Prausnitz J.M., Scott R.L. Regular and related solutions. Princeton: von Nostrand, 1970.
11. Dixon J.R., George W.O., Hossain M.F. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. P. 3611.
12. Kamlet M.J., Abboud J.L.M., Abraham M.H., Taft R.W. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 2877.
13. Соломонов Б.Н., Антипин И.С., Горбачук В.В., Коновалов А.И. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. С. 1499.
14. Соломонов Б.Н., Антипин И.С., Горбачук В.В., Коновалов А.И. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 2154.
15. Sandorfy C. // Topics Curr. Chem. 1984. V. 120. P. 66.
16. Luck W.A.P., Klein D., Kleeberg H. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 3200.
17. Kolling W.O. // Ibid. 1992. V. 96. P. 6217.
18. Bellamy L.J., Conduit C.P., Pace R.J., Williams R.L. // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. P. 1677.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193+539.194+539.27:547.298.1

КОНФОРМАЦИЯ N,N-ДИМЕТИЛКАРБАМОИЛХЛОРИДА:
ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ, КВАНТОВАЯ ХИМИЯ
И КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

© 2005 г. Л. С. Хайкин*, О. Е. Грикина*, А. Ковач**, Л. В. Вилков*

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

**Институт Венгерской академии наук – Будапештский университет технологии и экономики

E-mail: grikina@classic.chem.msu.su

Поступила в редакцию 02.06.2004 г.

Структура молекулы Me_2NCClO определена электронографическим методом в рамках динамической модели веерно-инверсионного движения в аминогруппе. В соответствии с квантово-химическим расчетом в приближении $\text{MP2}(\text{full})/6\text{-}311\text{G}(3\text{df},2\text{p})$ анализ эксперимента предполагал симметрию C_s с плоским остовом тяжелых атомов в равновесной конформации. Для динамической модели структурного анализа использована квантово-химическая потенциальная функция веерно-инверсионного движения, построенная при оптимизировании геометрии в приближении $\text{MP2}(\text{full})/6\text{-}311\text{G}(3\text{df},2\text{p})$. Гармонические ($h1$) и ангармонические ($anh1$) колебательные характеристики – средние амплитуды u_{h1} , поправки на эффект сокращения δ_{h1}^{vib} и $\delta_{anh1}^{\text{vib}}$ для межъядерных расстояний – рассчитаны в первом порядке теории возмущений при использовании масштабированного квантово-химического квадратичного силового поля. Получены следующие значения основных геометрических параметров r_{h1} -структуры (длина связей в Å, углы в град): $\text{C}=\text{O}$ 1.202(3), NC_{Ac} 1.351(3), $\text{NC}_{\text{Me}}^{\text{trans}}$ 1.461(3), $\text{NC}_{\text{Me}}^{\text{cis}}$ 1.461(3), $\text{C}_{\text{Ac}}\text{Cl}$ 1.793(4), $\text{C}_{\text{Ac}}\text{NC}_{\text{Me}}^{\text{trans}}$ 126.0(3), $\text{C}_{\text{Ac}}\text{NC}_{\text{Me}}^{\text{cis}}$ 117.1(2), $\text{C}_{\text{Me}}\text{NC}_{\text{Me}}$ 116.9(3), $\text{NC}=\text{O}$ 127.2(1), NCCl 113.0(2), OCCl 119.7(2). Показано, что в простейших амидах замещение ацильного атома Н хлором приводит к укорочению обеих связей пептидного фрагмента (NC_{Ac} и $\text{C}=\text{O}$) на 0.01–0.02 Å. Связь CCl удлинена по сравнению с ее величиной в молекуле метилхлорида.

Квантово-химические расчеты в приближении $\text{MP2}(\text{full})/6\text{-}311\text{G}(3\text{df},2\text{p})$ показали, что молекулы ряда простейших амидов, в том числе N,N-диметилкарбамоилхлорида Me_2NCClO (I), характеризуются равновесной симметрией C_s с плоской конфигурацией молекулярного остова (табл. 1), а веерно-инверсионное колебание аминогруппы и торсионные колебания ацильной (Ac) и метильных групп в них представляют собой движения ядер с большой амплитудой [1]. Результаты исследований тех же амидов методом газовой электронографии (ГЭ) [5–8], которые проводились ранее в рамках статической модели как без использования колебательных поправок на эффект сокращения, так и с учетом поправок, рассчитанных в традиционном приближении малых гармонических колебаний $h0$ (так называемые средние структуры $r_g \equiv r_g(0)$, $r_a \equiv r_g(1)$ и $r_\alpha \equiv r_{h0}$ [9]), существенно расходятся с квантово-химическими данными [1] в оценках структурных параметров. Это касается прежде всего конфигурации связей в аминогруппе и длины связи NC_{Ac} в пептидном фрагменте (табл. 1). В то же время рассчитанные неэмпирически параметры молекулы формамида H_2NCHO [1] в пределах обычной точности опыта

согласуются с результатами совместного анализа данных микроволновой (МВ) и ИК-спектроскопии, учитывающего большую амплитуду веерно-инверсионного движения аминогруппы и зависимость остальных внутренних координат от координаты инверсии (модель LAM) [3, 4]. Очевидно, правильная интерпретация данных ГЭ (как и данных спектроскопических методов) для других простейших амидов также возможна только на пути рассмотрения вкладов движений большой амплитуды, присущих амидам.

В настоящей работе по экспериментальным данным ГЭ [8] структура молекулы I определена в рамках динамической модели [10] веерно-ин-

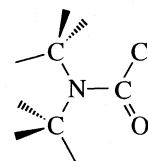


Рис. 1. Равновесная конформация молекулы N,N-диметилкарбамоилхлорида (симметрия C_s).

Таблица 1. Сопоставление геометрических параметров простейших амидов по результатам расчетов в приближении MP2(full)/6-311G(3df,2p) с приведенными в литературе экспериментальными данными (длина связей в Å, углы в град)

Метод	N-C _{Ac}	C=O	β _{Amino} ^a	Ссылка
H ₂ NCHO				
MP2(full)/6-311G(3df,2p), r _e (C _s)	1.353	1.210	0.0	[1]
МВ, r _s (C _s)	1.352(12)	1.219(12)	0.0*	[2]
МВ + ИК + квант. хим., модель LAM ^b	1.358(3)	1.214	0.0	[3, 4]
ГЭ + МВ, r _g (C _s)	1.368(3)	1.212(3)	0.0*	[5]
Me ₂ NCHO				
MP2(full)/6-311G(3df,2p), r _e (C _s)	1.356	1.214	0.0	[1]
ГЭ, r _g (C ₁)	1.391(7)	1.224(3)	21.9(7)	[6]
Me ₂ NCCIO				
MP2(full)/6-311G(3df,2p), r _e (C _s)	1.345	1.198	0.0	[1]
ГЭ, r _a (C ₁)	1.362(10)	1.231(7)	0.0*	[7]
ГЭ, r _g (C ₁)	1.365(3)	1.202(3)	16.7(7)	[8]

^a Угол между связью N-C_{Ac} и ее проекцией на плоскость HNH или C_{Me}NC_{Me}.

^b LAM – движение большой амплитуды, см. текст. Звездочкой отмечены фиксированные значения.

версионного движения в аминогруппе, близкой по идеологии к модели LAM. В соответствии с квантово-химическим расчетом в приближении MP2(full)/6-311G(3df,2p) [1] анализ эксперимента предполагал симметрию C_s с плоским остовом тяжелых атомов в равновесной конформации (рис. 1). Поскольку в условиях эксперимента ГЭ обычно заселены лишь низшие колебательные уровни, наиболее эффективным представляется использование для динамической модели структурного анализа квантово-химической потенциальной функции веерно-инверсионного движения [1]. Эта функция

построена в приближении MP2(full)/6-311G(3df,2p) по значениям полной энергии для дискретных точек по координате движения при оптимизировании геометрии, позволяющем косвенно учесть взаимодействия с остальными колебаниями, в том числе торсионными. Более строгий учет торсионных движений был бы малоэффективен, если принять во внимание результаты выполненных нами квантово-химических расчетов фрагментов поверхности потенциальной энергии [1], температурные условия эксперимента (T = 306 K [8]), а также относительно слабый вклад в дифракционную картину от межъядерных расстояний, включающих атомы Н метильных групп. Наряду с изменениями геометрии при веерно-инверсионном движении в аминогруппе, по результатам расчетов [1] в анализе учтены также неэквивалентности длины связей NC_{Me}, связей СН, валентных и двугранных углов в Me-группах для равновесной конформации.

Исходя из данных ГЭ [8], полученных при ускоряющем напряжении 60 кэВ с двух расстояний между соплом испарителя и регистрирующей фотопластинкой (LD ~ 50 см и SD ~ 19 см), мы использовали усредненные кривые полной интенсивности рассеяния I^T(s) в интервалах 2.00 ≤ s ≤ 14.00 Å⁻¹ для LD и 9.00 ≤ s ≤ 34.00 Å⁻¹ для SD (рис. 2). Первоначальные линии фона I^B(s) проведены на основе результатов квантово-химического расчета структуры I [1] и корректировались в ходе анализа. Для расчета теоретических кривых sM^{theor}(s) использованы комплексные факторы рассеяния [11]. Параметры агармоничности a₃(ij) для связей приняты равными их значениям для

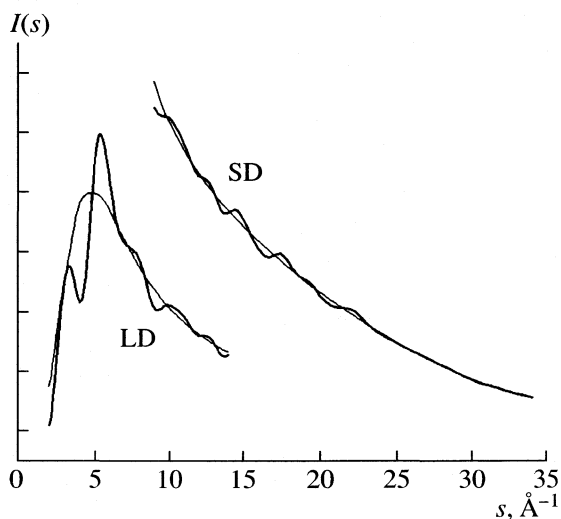


Рис. 2. Кривые полной интенсивности рассеяния I^T(s) и линии фона I^B(s) для двух расстояний сопло-фотопластинка (LD и SD).

Таблица 2. Геометрические параметры молекулы (CH₃)₂NCClO по результатам структурного анализа данных газовой электронографии (ГЭ) и расчетов в приближении MP2(full)/6-311(3df,2p)

Параметр	ГЭ			MP2(full)/ 6-311(3df,2p) <i>r_e</i> [1]	Параметр	ГЭ		MP2(full)/ 6-311(3df,2p) <i>r_e</i> [1]
	<i>r_{h1}</i> наши данные	<i>r_e</i> - <i>r_{h1}</i>	<i>r_g</i> [8]			<i>r_{h1}</i> наши данные	<i>r_g</i> [8]	
Длина связи, Å					Валентный угол, град			
C _{Me} ^{trans} -H _{in}	1.100(3)	-0.017		1.0854	C _{Ac} NC _{Me} ^{trans}	126.0(3)	124.8(4)	124.48
C _{Me} ^{trans} -H _{out}	1.101(3)	-0.017	1.117(3) ср.	1.0864	C _{Ac} NC _{Me} ^{cis}	117.1(2)	116.0(4)	117.63
C _{Me} ^{cis} -H _{in}	1.098(3)	-0.017		1.0826	C _{Me} NC _{Me}	116.9(3)	116.2(3)	117.89
C _{Me} ^{cis} -H _{out}	1.104(3)	-0.017		1.0885	NC=O	127.2(1)	126.5(2)	127.53
C=O	1.202(3)	-0.004	1.202(3)	1.1984	NCCl	113.0(2)	113.9(3)	112.35
N-C _{Ac}	1.351(3)	-0.007	1.365(3)	1.3454	OCCl	119.7(2)	(119.6)	120.12
N-C _{Me} ^{trans}	1.461(3)	-0.007	1.464(6)	1.4498	NC _{Me} ^{trans} H _{in}	107.7(3)		107.47
N-C _{Me} ^{cis}	1.461(3)	-0.007	1.461(6)	1.4504	NC _{Me} ^{trans} H _{out}	111.8(3)	110.8(3) ср.	111.58
C _{Ac} -Cl	1.793(4)	-0.006	1.789(4)	1.7809	NC _{Me} ^{cis} H _{in}	108.9(3)		108.69
					NC _{Me} ^{cis} H _{out}	110.4(3)		110.20
Расстояния между несвязанными атомами, Å					Угол отклонения от плоскости, град			
N...O	2.289(5)		2.291	2.2827	H _{in} C _{Me} ^{trans} NC _{Ac}	180.0	165.3(24)	180.0
C _{Ac} ...C _{Me} ^{cis}	2.400(5)		2.394	2.3924	H _{out} C _{Me} ^{trans} NC _{Ac}	±58.9(26)	(45.3, -74.7)	±60.99
C _{Ac} ...C _{Me} ^{trans}	2.506(6)		2.504	2.4739	H _{in} C _{Me} ^{cis} NC _{Ac}	0.0	-11.7(40)	0.0
C _{Me} ^{trans} ...C _{Me} ^{cis}	2.490(7)		2.481	2.4846	H _{out} C _{Me} ^{cis} NC _{Ac}	±123.1(27)	(108.3, -131.7)	±119.85
O...C _{Me} ^{cis}	2.765(7)		2.751	2.7684	β _{Amino}	0.0	(16.7)	0.0
O...Cl	2.607(6)		2.598	2.5980	Фактор сходимости, %			
N...Cl	2.633(6)		2.651	2.6084	R _{total}	3.22	3.03	-
C _{Me} ^{trans} ...Cl	2.949(6)		2.959	2.8791				
O...C _{Me} ^{trans}	3.634(8)		3.626	3.6043				
C _{Me} ^{cis} ...Cl	4.012(8)		4.000	3.9827				

Примечание. Обозначения *cis* и *trans* – определяют положение Me-групп относительно связи C=O, а *in* и *out* – положение атомов H относительно плоскости симметрии молекулы; ср. означает среднюю величину для параметров данного типа; для расстояний между несвязанными атомами приведены *r_a* – параметры; β_{Amino} – угол между связью N-C_{Ac} и ее проекцией на плоскость C_{Me}NC_{Me}. В скобках представлены оценки экспериментальных погрешностей, включающие стандартное отклонение МНК и масштабную ошибку [20]; фигурная скобка объединяет параметры, разница между значениями которых фиксировалась на основе расчета в приближении MP2(full)/6-311(3df,2p) [1].

двухатомных молекул [12]. Анализ выполнен с помощью программы KCED25 [13], адаптированной для РС в Будапештском университете им. Л. Этвеша (Венгрия) и модифицированной в МГУ им. М.В. Ломоносова.

При расчете гармонических колебательных параметров – средних амплитуд *u_{h1}* и поправок на эффект сокращения δ_{h1}^{vib} для межъядерных расстояний – использовано масштабированное квантово-химическое квадратичное силовое поле [14], надежность которого подтверждается хорошей

переносимостью масштабирующих множителей для ряда родственных соединений. Надежность силового поля в сочетании с повышенным по сравнению с *h0* уровнем спектроскопического расчета, учитывающим в первом порядке теории возмущений (*h1*) нелинейные кинематические эффекты и связанные с внутримолекулярными движениями локальные центробежные искажения [15–17], позволяет считать полученные амплитуды и поправки вполне достаточными для правильной характеристики структуры молекулы I. Геометрические параметры *r_{h1}*-структуры в

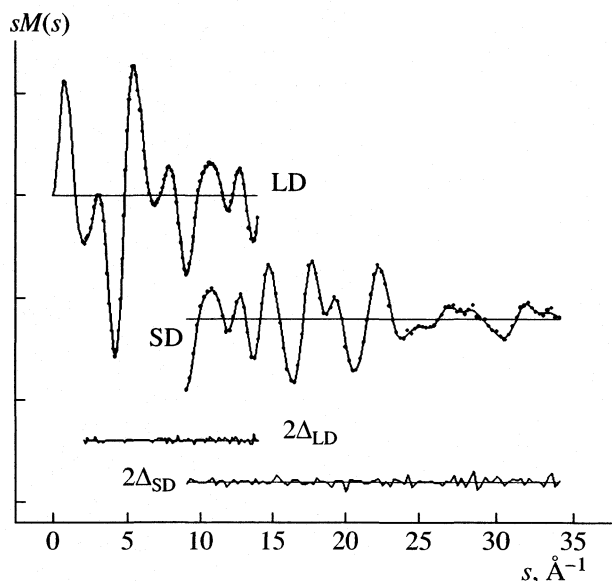


Рис. 3. Экспериментальные кривые молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM^{\text{exp}}(s)$ (точки), теоретические кривые $sM^{\text{theor}}(s)$ и разностные кривые между ними Δ для двух расстояний сопло-фотопластинка (LD и SD).

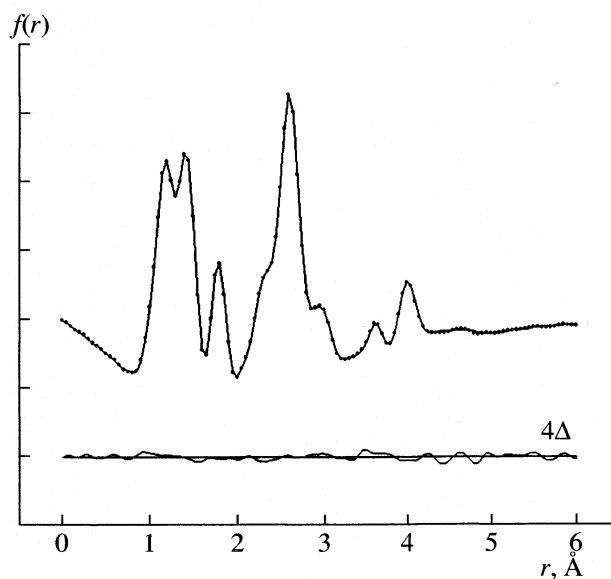


Рис. 4. Экспериментальная (точки) и теоретическая кривые радиального распределения $f(r)$ и разностная кривая между ними (Δ). Постоянная искусственного фактора затухания равна 0.0020 \AA^2 .

рамках гармонических потенциалов представляют собой наилучшую оценку параметров r_e равновесной структуры и в случае связей близки по величине к средним параметрам r_g .

Ангармонические поправки δ_{anh1}^{vib} рассчитаны с помощью решения уравнений движения для молекулярной системы в первом приближении теории возмущений (*anh1*) [18]. При этом диагональные кубические члены разложения потенциальной функции в ряд Тейлора, отвечающие валентным колебаниям, получены как $h_{kkk} = -3f_{kk}a_3^{(k)}$, где f_{kk} — соответствующий диагональный квадратичный член разложения и $a_3^{(k)}$ — параметр кубической ангармоничности в двухатомном приближении [12], а все остальные члены разложения приравнивались нулю. Учитывая приближенный характер поправок δ_{anh1}^{vib} , их прямое использование в анализе было бы нецелесообразно. Они рассматривались нами лишь в качестве оценок изменения длины связей в уточненной r_{h1} -структуре при переходе к параметрам равновесной r_e -структуры.

Введение поправок к электронографическим параметрам r_a , которые являются аргументами функции интенсивности молекулярной составляющей рассеяния, соответствует аддитивности вкладов в рамках теории возмущений первого порядка: $r_g = r_e + \delta_{anh1}^{vib} + \delta_{h1}^{vib} + \delta^{rot} = r_a + u_{h1}^2/r_e = r_{h1} + \delta_{h1}^{vib}$. Центробежные искажения, вызванные вращением молекулы как целого (δ^{rot}), рассчитаны по ме-

тодике, предложенной Ивасаки и Хедбергом [19]. Спектроскопические расчеты выполнены с использованием программы SHRINK (версия 2002 г.) [15–18].

Согласие теории с экспериментом, достигнутое для молекулы I в результате проведенного анализа, характеризуется значением R-фактора 3.22%. Соответствующие кривые молекулярной составляющей интенсивности и радиального распределения сопоставлены на рис. 3 и 4. Результаты структурного анализа (r_{h1} -параметры, уточненные для C_s -конформации, вместе с поправками для перехода к равновесной длине связей) приведены в табл. 2 наряду с квантово-химическими данными [1] и r_g -параметрами, найденными ранее в рамках статической модели [8]. По сравнению с последними, полученные нами значения r_{h1} -параметров существенно ближе к квантово-химическим оценкам в приближении MP2(full)/6-311G(3df,2p), уровень расчета которых делает их надежным критерием при сопоставлении экспериментальных данных (см. выше). Учет поправок r_e-r_{h1} приводит к оценкам равновесной длины связей для молекулы I, которые хорошо согласуются с квантово-химическими величинами, особенно в случае связи NC_{Ac} в пептидном фрагменте.

В табл. 3 приведены результаты уточнения средних амплитуд молекулы I, большинство которых изменяется по сравнению со спектроскопическим расчетом в пределах экспериментальной погрешности, включающей масштабную ошибку [20] (менее 0.004 \AA). Лишь для расстояния

$C_{Me}^{cis} \dots Cl$, превышающего 4 Å, увеличение амплитуды по сравнению с расчетом приближается к 0.01 Å. Высокая степень согласия между данными всех использованных методов свидетельствует о надежности полученных результатов.

Как следует из табл. 1, появление Me-заместителей у атома N в простейших амидах не должно вызывать существенных изменений длины обеих связей пептидного фрагмента (NC_{Ac} и $C=O$). Однако замещение ацильного атома N хлором (табл. 1 и 2) приводит к заметному укорочению этих связей (на 0.01–0.02 Å). Симбатные изменения длины связей NC_{Ac} и $C=O$, как уже отмечалось нами ранее [1], нельзя объяснить в рамках классической модели амидного резонанса по Полингу [21]. Не отвечает это и схеме, предложенной Вайбергом и Лайдигом [22], которая в отличие от модели Полинга предполагает, что длина связи $C=O$ в амидах меняется незначительно из-за слабого участия атома O во внутримолекулярных электронных взаимодействиях (перенос заряда происходит между ацильным углеродом и азотом), а укорочение связи NC_{Ac} в плоской равновесной форме объясняет изменениями гибридизации и усилением ионного характера.

Найденная нами для молекулы I длина связи CCl (r_{h1} 1.793(4) Å, табл. 2) близка к величине r_g 1.798(2) Å, полученной для аналогичной связи молекулы MeCClO при совместном анализе данных МВ и ГЭ [23]. В обоих случаях связь CCl удлинена по сравнению с ее величиной в молекуле метилхлорида (r_e 1.776(2) Å по данным МВ [24] и колебательно-вращательных ИК- и КР-спектров [25]). На основе концепции сопряжения [26] в случае молекулы I следовало ожидать обратного эффекта, подобного тому, как это имеет место в молекуле $CH_2=CHCl$ ($r_g = 1.730(4)$ Å, совместный анализ данных ГЭ и МВ [27]). Удлинение связи CCl в молекулах I и MeCClO является возможным следствием специфического локального взаимодействия между связями CCl и $C=O$, конкурирующего в молекуле I со взаимодействием между связями NC_{Ac} и $C=O$ в пептидном фрагменте. В этом может быть причина рассмотренного выше симбатного укорочения связей NC_{Ac} и $C=O$ при переходе от Me_2NCHO к молекуле I. О локальном взаимодействии во фрагменте $CClO$ молекулы I свидетельствует большое количество заметных недиагональных элементов силового поля, отвечающих внутренним координатам данного фрагмента [14].

Авторы признательны профессору И. Харгиттаи (Венгрия) за предоставление экспериментальных интенсивностей рассеяния. Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32106) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ (проект НШ-1275.2003.3). Один из авторов (А.К.) выражает

Таблица 3. Средние амплитуды u_{h1}^{calc} , рассчитанные для равновесной конфигурации молекулы Me_2NCClO (симметрия C_s) при использовании масштабированного силового поля MP2(full)/6-311(3df,2p) [14], и отклонения Δu уточненных в рамках динамической модели экспериментальных значений амплитуд от рассчитанных в сопоставлении со значениями u_a , найденными ранее [8] в традиционном приближении малых гармонических колебаний (Å)

Расстояние	u_{h1}^{calc}	Δu	u_a [8]
$C_{Me}-H$ (среднее)	0.0784	-0.0001(15)	0.0846(9)
$C=O$	0.0382		
$N-C_{Ac}$	0.0436	0.0005(18)	0.050(1)
$N-C_{Me}^{trans}$	0.0486		
$N-C_{Me}^{cis}$	0.0489		
$C_{Ac}-Cl$	0.0568	-0.0019(16)	0.0534*
$N \dots O$	0.0498	0.0009(25)	0.054(2)
$C_{Ac} \dots C_{Me}^{cis}$	0.0616		
$C_{Ac} \dots C_{Me}^{trans}$	0.0602	0.0004(20)	0.055
$C_{Me}^{trans} \dots C_{Me}^{cis}$	0.0673		
$O \dots C_{Me}^{cis}$	0.0833	0.0014(31)	0.087(2)
$O \dots Cl$	0.0603		
$N \dots Cl$	0.0601	0.0034(36)	0.062(2)
$C_{Me}^{trans} \dots Cl$	0.0892		
$O \dots C_{Me}^{trans}$	0.0599	0.0092(28)	0.077(2)
$C_{Me}^{cis} \dots Cl$	0.0670		

Примечание. Об определении погрешности эксперимента табл. 2. Фигурная скобка в данном случае объединяет средние амплитуды, уточнявшиеся в группе с сохранением разностей между исходными значениями (в нашем исследовании разности получены спектроскопическим расчетом). Звездочкой отмечено фиксированное значение.

глубокую признательность Фонду научных исследований Венгрии (ОТКА № Т-046183) и Фонду Больши за финансовую поддержку, а также Программе развития национальной информационной инфраструктуры Венгрии за оплату машинного времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хайкин Л.С., Грикина О.Е., Абраменков А.В., Степанов Н.Ф. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 4.
2. Hirota E., Sugisaki R., Nielsen C.J., Sorensen G.O. // J. Mol. Spectrosc. 1974. V. 49. P. 251.
3. Brown R.D., Godfrey P.D., Kleibomer B. // J. Mol. Spectrosc. 1987. V. 124. P. 34.

4. *McNaughton D., Evans C.J., Lane S., Nielsen C.J.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1999. V. 193. P. 104.
5. *Kitano M., Kuchitsu K.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1974. V. 47. P. 67
6. *Schultz G., Hargittai I.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 4966.
7. *Khaikin L.S., Andruskaya L.G., Vilkov L.V.* // Ninth Hungarian Diffraction Conference, Pecs, Hungary. Collected Abstracts. 1978. P. 21.
8. *Schultz G., Hargittai I.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 11412.
9. *Kuchitsu K., Cyvin S.J.* // *Molecular Structures and Vibrations.* Amsterdam: Elsevier, 1972, Ch.12. P. 183.
10. *Samdal S., Seip H.M., Torgrimsen T.* // *J. Mol. Struct.* 1979. V. 57. P. 105.
11. *Ross A.W., Fink M., Hilderbrandt R.H.* // *International tables for crystallography, International Union of Crystallography.* Boston: Kluwer, 1992. V. 4. P. 245.
12. *Kuchitsu K., Nakata M., Yamamoto S.* // *Stereochemical applications of gas phase electron diffraction, Part A, Electron diffraction technique.* N.Y.: VCH, 1988. Ch. 7. P. 227.
13. *Gundersen G., Samdal S., Seip H.M.* // *Least squares structural refinement program based on gas electron diffraction data.* Oslo: University of Oslo, 1981.
14. *Хайкин Л.С., Грикина О.Е., Степанов Н.Ф., Ковач А.* // *Журн. физ. химии.* 2005. Т. 79. № 6.
15. *Sipachev V.A.* // *Advances in Molecular Structure Research.* Greenwich: JAI, 1999. V. 5. P. 263.
16. *Sipachev V.A.* // *J. Mol. Struct. Theochem.* 1985. V. 121. P. 143.
17. *Sipachev V.A.* // *J. Mol. Struct.* 2001. V. 567–568. P. 67.
18. *Sipachev V.A.* // *Struct. Chem.* 2000. V. 11. P. 167.
19. *Iwasaki M., Hedberg K.* // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 36. P. 2961.
20. *Hedberg K., Iwasaki M.* // *Ibid.* 1962. V. 36. P. 589.
21. *Pauling L.* // *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals; an Introduction to Modern Structural Chemistry.* Ithaca, N.Y.: Cornell University Press, 1960.
22. *Wiberg K.B., Laidig K.E.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 5935.
23. *Tsuchiya S., Iijima T.* // *J. Mol. Struct.* 1972. V. 13. P. 327.
24. *Imachi M., Tanaka T., Hirota E.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1976. V. 63. P. 265.
25. *Jensen P., Brodersen S., Guelachvili G.* // *Ibid.* 1981. V. 88. P. 378.
26. *Темникова Т.И.* // *Современная теория строения органических соединений.* Ленинград: Изд. ЛГУ, 1966. 808 с.
27. *Huisman P.A.G., Mijlhoff F.C.* // *J. Mol. Struct.* 1979. V. 54. P.145.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.67;541.142

О НЕКОТОРЫХ СООТНОШЕНИЯХ МЕЖДУ ПОЛНЫМИ ЭНЕРГИЯМИ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

© 2005 г. И. В. Станкевич*, Р. Сэто**

*Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

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

Поступила в редакцию 22.06.2004 г.

Обсуждены свойства молекулярной системы M , в которой один из атомов с зарядом ядра Z замещается на атом с зарядом ядра $Z + \Delta Z$ или $Z - \Delta Z$ с образованием аниона $M^{\Delta Z-}$ или катиона $M^{\Delta Z+}$, изоэлектронных молекуле M . Получены неравенства для полных энергий систем M , $M^{\Delta Z-}$ и $M^{\Delta Z+}$. Показано, что имеет место неравенство $2 E(M) > E(M^{\Delta Z-}) + E(M^{\Delta Z+})$, где $E(M)$, $E(M^{\Delta Z-})$ и $E(M^{\Delta Z+})$ – полные энергии систем M , $M^{\Delta Z-}$ и $M^{\Delta Z+}$ соответственно. Полученные неравенства обобщены на случай неизоэлектронных и неизопротонных систем и проиллюстрированы на ряде примеров: $\{C_2, CB^-, CN^+\}$, $\{C_{60}, C_{59}B^-, C_{59}N^+\}$, $\{Fe(Cp)_2, Mn(Cp)_2^-, Co(Cp)_2^+\}$, $\{C_{60}, C_{59}B, C_{59}N\}$; $Cp = C_5H_5$.

Проблема нахождения априорных двухсторонних оценок для полных энергий молекул и их ионов является одной из важнейших задач современной квантовой механики. Такие оценки могут способствовать уточнению факторов, влияющих на стабилизацию квантовых частиц (например, топологии системы, взаимных расположений атомов и др.). Кроме того, они могут использоваться в компьютерной химии при оценке точности используемых методов расчета. Если оценки полной энергии сверху обычно достаточно успешно реализуются в рамках вариационного принципа, то нахождение оценок снизу вызывает значительные сложности.

В ряде работ Мезея [1–3] и Деза с соавторами [4] разработан метод получения неравенств между полными энергиями молекул изопротонных и изоэлектронных систем. Результаты этих работ основаны на использовании свойств выпуклости уровней энергии нерелятивистского оператора Шредингера в приближении Бора–Оппенгеймера.

Рассмотрим молекулярную систему, состоящую из m электронов и N ядер с зарядами Z_1, \dots, Z_N , где $\sum_{i=1}^n Z_i = N$, $Z_i > 0$ – целые числа. Соответствующий оператор Шредингера в приближении Бора–Оппенгеймера обозначим через $H(Z)$, где Z – вектор: $Z = (Z_1, \dots, Z_n)$. Пусть заданы p n -мерных векторов, $p < n$, $Z^{(j)} = (Z_1^{(j)}, \dots, Z_n^{(j)})$, компоненты которых удовлетворяют условию $Z_k^{(j)} > 0$, $\sum_{k=1}^n Z_k^{(j)} = N$. Обозначим через $H(Z^{(j)})$, $j = 1, \dots, p$, соответствующие операторы Шредингера, которые образуются из $H(Z)$ в результате замены век-

тора Z на вектор $Z^{(j)}$. Пусть $E(Z)$, $E(Z^{(j)})$ – полные энергии основных состояний операторов $H(Z)$ и $H(Z^{(j)})$.

Предположим, что существуют такие положительные числа α_k , $\sum_{k=1}^p \alpha_k = 1$, что $Z = \sum_{k=1}^p \alpha_k Z_k$. В работе [4] показано, что

$$E(Z) \geq \sum_{k=1}^p \alpha_k E(Z^{(k)}) + \sum_{i>k}^p \sum_{k}^p \sum_{j>i}^N \sum_{i}^N \alpha_k \alpha_j \frac{(Z_i^{(k)} - Z_i^{(l)})(Z_j^{(l)} - Z_j^{(k)})}{R_{ij}}, \quad (1)$$

где R_{ij} – расстояние между ядрами i и j . Из этого неравенства, в частности, может быть получено, например, такое соотношение как $E(H_2) > E(He)$, которое можно рассматривать как частный случай теоремы об энергии объединенного атома.

В [1–4] получено большое число соотношений между электронными частями полных энергий простейших химических систем. Однако большинство из приведенных примеров не представляет особого интереса для теоретической химии. Отметим также, что в [5–7] формула типа (1) была использована для нахождения соотношений между полными энергиями кластеров углерода (в частности, фуллеренов) и изоструктурных им карбонитридов бора. Авторам [5–7] удалось объяснить на качественном уровне строгости почему во многих случаях замена в молекулярной системе одной или нескольких C–C-связей на связи B–N приводит к понижению полной энергии.

Отметим также, что в [8, 9] предложен простой способ определения границ энергии основ-

ного состояния квантово-механической системы, основанный на использовании информации о значениях энергии нескольких "эталонных систем" и свойствах однородных функций.

В настоящей статье мы обобщаем метод, развитый в [5–7] на случай неизоэлектронных и неизопротонных систем. Полученные результаты иллюстрируются на примерах полиэдрических кластеров углерода, сэндвичевых комплексов переходных металлов и некоторых других системах.

Изоэлектронные системы

Оператор Шредингера m электронной системы, находящейся в поле N ядер с зарядами Z_μ , в приближении Борна–Оппенгеймера имеет следующий вид (в а.е.)

$$H(Z) = \sum_{i=1}^m \frac{-\Delta_i}{2} + \sum_{i<j}^m \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^m \frac{-Z_\mu}{|r_i - R_\mu|} + \sum_{\mu<\nu}^N \frac{Z_\mu Z_\nu}{R_{\mu\nu}} = T + W + \sum_{\mu=1}^m \sum_{i=1}^m \frac{-Z_\mu}{|r_i - R_\mu|} + V(Z), \quad (2)$$

где $T \equiv \sum_{i=1}^m \frac{-\Delta_i}{2}$, $W \equiv \sum_{i<j}^m \frac{1}{r_{ij}}$, $V(Z) \equiv \sum_{\mu<\nu}^N \frac{Z_\mu Z_\nu}{R_{\mu\nu}}$.

В этой формуле r_i – координаты i -го электрона, R_μ – координаты μ -го ядра, $R_{\mu\nu}$, r_{ij} – расстояния между μ -м и ν -м ядрами, и i -м и j -м электронами соответственно. Преобразуем оператор $H(Z)$. Подставляя в правую часть формулы (2) вместо заряда k -го ядра ($k = 1, \dots, N$) Z_k величину $(Z_k + \Delta Z) - \Delta Z$ (ΔZ – целое число, $|\Delta Z| \leq Z_k$), перепишем $H(Z)$ в виде

$$H(Z) = T + W + \sum_{i=1}^m \frac{-(Z_k + \Delta Z)}{|r_i - R_k|} + \sum_{\mu \neq k, i=1}^m \frac{-Z_\mu}{|r_i - R_\mu|} + \sum_{\substack{(\mu=k) \vee (\nu=k), \\ \mu < \nu}}^N \frac{(Z_k + \Delta Z) Z_\mu}{R_{\mu\nu}} + \sum_{\substack{\mu, \nu \neq k \\ \mu < \nu}}^N \frac{Z_\mu Z_\nu}{R_{\mu\nu}} + \sum_{i=1}^m \frac{\Delta Z}{|r_i - R_k|} + \sum_{\substack{(\mu=k) \vee (\nu=k), \\ \mu < \nu}}^N \frac{-\Delta Z Z_\mu}{R_{\mu\nu}} = \\ = H^{(k)}(Z_k + \Delta Z) + \sum_{i=1}^m \frac{\Delta Z}{|r_i - R_k|} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq k}^N \frac{-\Delta Z Z_\mu}{R_{\mu k}}, \quad (3)$$

где

$$H^{(k)}(Z_k + \Delta Z) \equiv T + W + \sum_{i=1}^m \frac{-(Z_k + \Delta Z)}{|r_i - R_k|} +$$

$$+ \sum_{\substack{\mu \neq k, i=1 \\ \mu=1}}^m \sum_{i=1}^m \frac{-Z_\mu}{|r_i - R_\mu|} + V^{(k)}(Z_k + \Delta Z), \quad (4)$$

$$V^{(k)}(Z_k + \Delta Z) \equiv \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq k}^N \frac{(Z_k + \Delta Z) Z_\mu}{R_{\mu k}} + \sum_{\substack{\mu, \nu \neq k, \\ \mu < \nu}}^N \frac{Z_\mu Z_\nu}{R_{\mu\nu}}.$$

Из формулы (3) и вариационного принципа следуют неравенства

$$E^{(k)}(Z_k \pm \Delta Z) + \sum_{i=1}^m \left\langle \frac{\Delta Z}{|r_i - R_k|} \right\rangle^{\pm(k)} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq k}^N \frac{\mp \Delta Z Z_\mu}{R_{\mu k}} \geq E(Z) \geq E^{(k)}(Z_k \pm \Delta Z) + \sum_{i=1}^m \left\langle \frac{\Delta Z}{|r_i - R_k|} \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq k}^N \frac{\mp \Delta Z Z_\mu}{R_{\mu k}}. \quad (5)$$

или

$$E(Z) + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq k}^N \frac{\pm \Delta Z Z_\mu}{R_{\mu k}} + \sum_{i=1}^m \left\langle \frac{\mp \Delta Z}{|r_i - R_k|} \right\rangle^{\pm(k)} \leq E^{(k)}(Z_k \pm \Delta Z) \leq E(Z) + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq k}^N \frac{\pm \Delta Z Z_\mu}{R_{\mu k}} + \sum_{i=1}^m \left\langle \frac{\mp \Delta Z}{|r_i - R_k|} \right\rangle, \quad (6)$$

где через символы $\langle \cdot \rangle^{\pm(k)}$, $\langle \cdot \rangle$ обозначены средние значения по собственным функциям основных состояний операторов $H^{(k)}(Z_k \pm \Delta Z)$, $H(Z)$, а $E^{(k)}(Z_k \pm \Delta Z)$, $E^{(k)}(Z)$ – соответствующие им энергии. Пусть в формуле (5) $\Delta Z > 0$. Подставим в (5) вместо ΔZ величину, равную $-\Delta Z$, а затем сложим полученные неравенства с неравенствами (5). В результате получим

$$E^{(k)}(Z_k + \Delta Z) + E^{(k)}(Z_k - \Delta Z) + \sum_{i=1}^m \left\{ \left\langle \frac{\Delta Z}{|r_i - R_k|} \right\rangle^{+(k)} + \left\langle \frac{-\Delta Z}{|r_i - R_k|} \right\rangle^{-(k)} \right\} \geq 2E(Z) \geq E^{(k)}(Z_k + \Delta Z) + E^{(k)}(Z_k - \Delta Z). \quad (7)$$

Из формулы (7) следует оценка снизу для энергии $E(Z)$

$$2E(Z) \geq E^{(k)}(Z_k + \Delta Z) + E^{(k)}(Z_k - \Delta Z), \quad (8) \\ (k = 1, \dots, N).$$

Формула (8) относится к точным волновым функциям. Поэтому она, также как и теорема вириала, может оказаться полезной при проверке корректности расчетов, выполненных приближенным методом квантовой химии. Неравенство (8) позволя-

ет дополнить некоторые известные свойства Периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева. А именно, предполагая, например, что $\Delta Z = 1$, из формулы (8) найдем

$$2E(A(Z)) > E(A(Z+1)^{1+}) + E(A(Z-1)^{1-}). \quad (9)$$

В этой формуле через $A(Z)$ обозначен атом с зарядом ядра Z . Например, при $Z = 6$ находим

$$2E(C) > E(N^+) + E(B^-).$$

Отметим, что формула (8) для электронных энергий изоэлектронных и изопротонных молекулярных систем была получена другим способом в работах Мезея [2, 3], а на случай полных энергий с учетом взаимодействия ядер она была обобщена авторами [4]. При известных значениях $E^{(k)}(Z_k + \Delta Z)$, $E(Z)$ или $E^{(k)}(Z_k - \Delta Z)$, $E(Z)$ из формулы (8) следует оценка сверху для величин $E^{(k)}(Z_k - \Delta Z)$ и $E^{(k)}(Z_k + \Delta Z)$ соответственно.

Следует отметить, что полученные неравенства верны и для любого вариационного метода (независимо от выбора метода и базиса АО и низших по энергии состояний любой фиксированный мультиплетности).

Заметим, что для нахождения оценок энергии $E^{(k)}(Z_k + \Delta Z)$ по формуле (6) нужно знать средние значения операторов, представленных в этой формуле, причем вычисленных на волновых функциях соответствующих катионов или анионов, и в частности, значения электростатического потенциала в некоторых точках. Эти величины могут быть найдены, например, с помощью программы GAMESS [8].

В случае достаточно симметричных систем правая часть неравенства (5) может быть преобразована к более удобному виду. Покажем это на примере кластеров углерода, состоящих из N атомов углерода ($Z = 6$). Оператор $H^{(k)}(Z_k + \Delta Z)$, определенный по формуле (4), описывает в данном случае m электронную систему в поле N ядер, где заряд k -го ядра равен $Z_k + \Delta Z$, а заряды остальных ядер равны Z . Суммируя левую и правую части формулы (3) по k , $k = 1, \dots, N$, получим

$$\begin{aligned} NH(Z) &= \sum_{k=1}^N H^{(k)}(Z_k + \Delta Z) + \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^m \frac{\Delta Z}{|r_i - R_k|} + \\ &+ \frac{N}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{\mu \neq k}^N \frac{-\Delta Z Z_\mu}{R_{\mu k}} = \sum_{k=1}^N H^{(k)}(Z_k + \Delta Z) + \\ &+ \Delta Z \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^m \frac{1}{|r_i - R_k|} + (-\Delta Z) \sum_{k=1}^N \left(\frac{1}{2} \sum_{\mu \neq k}^N \frac{Z}{R_{\mu k}} \right) = \\ &= \sum_{k=1}^N H^{(k)}(Z_k + \Delta Z) + \end{aligned}$$

$$+ \Delta Z \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^m \frac{1}{|r_i - R_k|} + (-\Delta Z) 2 \sum_{\mu < \nu}^N \frac{Z}{R_{\mu \nu}}.$$

Умножая обе части на Z и учитывая формулу (2), имеем

$$\begin{aligned} NZH(Z) &= Z \sum_{k=1}^N H^{(k)}(Z_k + \Delta Z) + \\ &+ \Delta Z \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^m \frac{Z}{|r_i - R_k|} + (-\Delta Z) 2 \sum_{\mu < \nu}^N \frac{ZZ}{R_{\mu \nu}} = \\ &= Z \sum_{k=1}^N H^{(k)}(Z_k + \Delta Z) + \\ &+ \Delta Z \{ -H(Z) + T + W + V(Z) \} + (-\Delta Z) 2V(Z). \end{aligned}$$

Из этого равенства следует, что операторы $H(Z)$ и $H^{(k)}(Z_k + \Delta Z)$, $k = 1, \dots, N$, изоэлектронных, но изопротонных систем удовлетворяет равенству

$$\begin{aligned} (NZ + \Delta Z)H(Z) - \Delta ZT + \Delta ZV(Z) &= \\ &= \Delta ZW + Z \sum_{k=1}^N H^{(k)}(Z_k + \Delta Z). \end{aligned}$$

Усреднив обе части этой формулы по собственной функции оператора $H(Z)$ и применив теорему вириала, получим

$$\begin{aligned} (NZ + 2\Delta Z)E(Z) + \Delta ZV(Z) &= \\ &= \Delta Z \langle W \rangle + Z \sum_{k=1}^N \langle H^{(k)}(Z_k + \Delta Z) \rangle. \end{aligned} \quad (10)$$

Предположим, что положения всех ядер эквивалентны по симметрии (как это имеет место, например, в фуллерене C_{60} икосаэдрической симметрии), а волновая функция принадлежит тождественному представлению соответствующей пространственной группы симметрии. Тогда из формулы (10) и вариационного принципа следует неравенство

$$\begin{aligned} \frac{(NZ + 2\Delta Z)}{NZ} E(Z) + \frac{\Delta Z}{NZ} V(Z) + \\ + \frac{(-\Delta Z)}{NZ} \langle W \rangle \geq E^{(k)}(Z_k + \Delta Z). \end{aligned} \quad (11)$$

Заменив ΔZ на $-\Delta Z$ в формуле (11), получим

$$\begin{aligned} \frac{(NZ - 2\Delta Z)}{NZ} E(Z) - \frac{\Delta Z}{NZ} V(Z) + \\ + \frac{(\Delta Z)}{NZ} \langle W \rangle \geq E^{(k)}(Z_k - \Delta Z). \end{aligned} \quad (12)$$

Складывая неравенства (11) и (12), придем опять к формуле (8).

Таблица 1. Основные энергетические характеристики В, С, N, C₂, C₆₀, Fe(Cp)₂

M	E(M)	V(M)	W(M)
B	-24.39	0.00	7.82
C	-37.39	0.00	12.74
N	-53.96	0.00	19.54
C ₂	-74.95	15.15	39.88
C ₆₀	-2259.05	8387.11	9115.41
Fe(Cp) ₂	-1638.59	875.13	1481.39

Обозначения: E(M) – полная энергия частицы M, V(M) – потенциальная энергия межъядерного взаимодействия, W(M) – энергия электрон–электронного взаимодействия, все в а.е. Расчеты проведены методом Хартри–Фока в 3-21G-базисе [8].

Таблица 2. Оценки полных энергий гетероатомных систем CB⁻, CN⁺, CB, CN, C₅₉B⁻, C₅₉N⁺, C₅₉B, C₅₉N, Mn(Cp)₂⁻, Co(Cp)₂⁺

M	E ₁	E ₂	Формула	E _{Точн}
CB ⁻	-63.58	-60.42	(6)	-61.88
CN ⁺	-92.85	-89.48	(6)	-91.09
CB	-	-57.64	(15)	-61.82
CN	-94.42	-	(16)	-91.67
C ₅₉ B ⁻	-2249.05	-2244.47	(12)	-2246.03
C ₅₉ N ⁺	-2277.63	-2273.62	(11)	-2275.30
C ₅₉ B	-	-2240.39	(15)	-2245.93
C ₅₉ N	-2277.90	-	(16)	-2275.49
Mn(Cp) ₂ ⁻	-1529.13	-1523.58	(6)	-1526.40
Co(Cp) ₂ ⁺	-1760.25	-1753.61	(6)	-1756.76

Обозначения: E₁ – оценка снизу, E₂ – оценка сверху, в а.е.

Изложенные выше неравенства, полученные для случая изоэлектронных, но неизопротонных систем, допускают обобщение на случай, когда число электронов не сохраняются.

Неизоэлектронные и неизопротонные системы

Предложим теперь, что в результате возмущения исходной молекулярной системы произошла замена одного из атомов с зарядом ядра Z на атом с зарядом ядра Z + ΔZ, при этом число электронов m изменилось на Δm, т.е. стало равным m + Δm, где Δm – целое число, |Δm| ≤ m. Для простоты рассмотрим случай, когда исходная система гомоатомна и положения атомов эквивалентны по симметрии (как это имеет место, например, для фуллерена C₆₀ икосаэдрической симметрии). Пусть E_{m+Δm}(Z + ΔZ) – энергия основного состояния возмущенной системы. Обозначим

$$F_{\Delta Z, \Delta m} \equiv (m + \Delta m)\Delta Z - \Delta m(NZ + 2\Delta Z), \quad (13)$$

$$G_{\Delta Z, \Delta m} \equiv \frac{m + \Delta m}{m - 1} \{ -(m - 1)\Delta Z + NZ\Delta m \}. \quad (14)$$

Тогда можно показать, что имеют место следующие неравенства

$$\begin{aligned} \alpha E(Z) + \beta V(Z) + \gamma \langle W \rangle &\geq \\ &\geq E_{m+\Delta m}(Z + \Delta Z), \quad \Delta m < 0, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \alpha E(Z) + \beta V(Z) + \gamma \langle W \rangle^{(m+\Delta m)} &\leq \\ &\leq E_{m+\Delta m}(Z + \Delta Z), \quad \Delta m > 0, \end{aligned} \quad (16)$$

где

$$\alpha \equiv \frac{(m + \Delta m)(NZ + 2\Delta Z)}{mNZ},$$

$$\beta \equiv \frac{F_{\Delta Z, \Delta m}}{mNZ}, \quad \gamma \equiv \frac{G_{\Delta Z, \Delta m}}{mNZ},$$

и через символы $\langle \cdot \rangle^{(m+\Delta m)}$, $\langle \cdot \rangle$ обозначены средние значения по собственным функциям основных состояний, соответствующих энергиям E_{m+Δm}(Z + ΔZ), E(Z).

Примеры

Полученные выше неравенства проиллюстрируем на примере следующих соединений: {C₂, CB⁻, CN⁺}, {C₆₀, C₅₉B⁻, C₅₉N⁺}, {C₆₀, C₅₉B, C₅₉N}, {Fe(Cp)₂, Mn(Cp)₂⁻, Co(Cp)₂⁺}, где Cp = C₅H₅. В табл. 1 содержатся основные энергетические характеристики “невозмущенных” квантовых частиц B, C, N, C₂, C₆₀, Fe(Cp)₂, рассчитанные неэмпирическим методом Хартри–Фока в 3-21G базисе по программе GAMESS [10].

В табл. 2 приведены оценки снизу и сверху полных энергий, вычисленные по формулам (6), (11), (12), (15) и (16) и найденные также с использованием программы GAMESS.

Поясним на примере комплексов {Fe(Cp)₂, Mn(Cp)₂⁻, Co(Cp)₂⁺}, каким образом были получены эти оценки.

1) Fe(Cp)₂, Mn(Cp)₂⁻, (ΔZ = 1, N = 21, m = 96).

Используя опцию программы GAMESS \$ELPOT IEPOT = 1 \$END (в секции ELECTROSTATIC POTENTIAL), после оптимизации геометрии Fe(Cp)₂ получим (первый номер имеет атом – Fe), в а.е.

$$E(Z) = E(\text{Fe}(\text{Cp})_2) = -1638.5936,$$

$$\frac{1}{2} \sum_{\mu=2}^{21} \frac{Z_{\mu}}{R_{\mu 1}} = 16.1868, \quad \sum_{i=1}^{96} \left\langle \frac{-1}{|r_i - R_1|} \right\rangle = -131.2004.$$

Аналогично для Mn(Cp)₂⁻ (первый номер имеет атом – Mn) найдем

$$E^{(1)}(Z_1 - \Delta Z) = E(\text{Mn}(\text{Cp})_2^-) = -1526.4040,$$

$$\sum_{i=1}^{96} \left\langle \frac{-1}{|r_i - R_1|} \right\rangle^{-(1)} = -125.6466.$$

Из формулы (6) следует

$$E_1 = E(Z) + (-\Delta Z) \frac{1}{2} \sum_{\mu=2}^{21} \frac{Z_\mu}{R_{\mu 1}} + \sum_{i=1}^{96} \left\langle \frac{\Delta Z}{|r_i - R_1|} \right\rangle^{-(1)} =$$

$$= -1638.5936 + (-1)(16.1868) + 125.6466 = -1529.13,$$

$$E_2 \equiv E(Z) + (-\Delta Z) \frac{1}{2} \sum_{\mu=2}^{21} \frac{Z_\mu}{R_{\mu 1}} + \sum_{i=1}^{96} \left\langle \frac{\Delta Z}{|r_i - R_1|} \right\rangle =$$

$$= -1638.5936 + (-1)(16.1868) + 131.2004 = -1523.58.$$

$$2) \text{Fe}(\text{Cp})_2, \text{Co}(\text{Cp})_2^+ (\Delta Z = 1, N = 21, m = 96).$$

Для $\text{Co}(\text{Cp})_2^+$ имеем (первый атом – Co)

$$E^{(1)}(Z_1 + \Delta Z) = E(\text{Co}(\text{Cp})_2^+) = -1756.7572,$$

$$\sum_{i=1}^{96} \left\langle \frac{-1}{|r_i - R_1|} \right\rangle^{+(1)} = -137.8472.$$

В этом случае получим

$$E_1 = E(Z) + (\Delta Z) \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq 1}^{21} \frac{Z_\mu}{R_{\mu 1}} + \sum_{i=1}^{96} \left\langle \frac{-\Delta Z}{|r_i - R_1|} \right\rangle^{+(1)} =$$

$$= -1638.5936 + 16.1868 - 137.8472 = -1760.25,$$

$$E_2 \equiv E(Z) + (\Delta Z) \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq 1}^{21} \frac{Z_\mu}{R_{\mu 1}} + \sum_{i=1}^{96} \left\langle \frac{-\Delta Z}{|r_i - R_1|} \right\rangle =$$

$$= -1638.5936 + 16.1868 - 131.2004 = -1753.61.$$

Отметим, что из данных, приведенных в таблицах, и неравенства (8) следуют оценки снизу для C_{60} и $\text{Fe}(\text{Cp})_2$:

$$E(\text{C}_{60}) > \frac{1}{2} (E(\text{C}_{59}\text{B}^-) + E(\text{C}_{59}\text{N}^+)) =$$

$$= -2260.6 \text{ а.е. } (-2259.05),$$

$$E(\text{Fe}(\text{Cp})_2) > \frac{1}{2} (E(\text{Mn}(\text{Cp})_2^-) + E(\text{Co}(\text{Cp})_2^+)) =$$

$$= -1641.6 \text{ а.е. } (-1638.59).$$

В скобках приведено значение энергии C_{60} и $\text{Fe}(\text{Cp})_2$, рассчитанное по неэмпирическому методу Хартри–Фока в 3-21 G-базисе [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mezey P.G.* // Int. J. Quantum. Chem. 1982. V. 22. P. 101.
2. *Mezey P.G.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 6182.
3. *Mezey P.G.* // Surface Science. 1985. V. 156. P. 597.
4. *Daza E.E., Villaveces J.L.* // J. Chem. Inf. Comp. Sci. 1994. V. 34. P. 309.
5. *Станкевич И.В., Сэто Р.* // ФТГ. 2001. Т. 43. С. 1916.
6. *Станкевич И.В., Гальперн Е.Г., Сэто Р.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. С. 1058.
7. *Станкевич И.В., Сэто Р.* // Там же. 2003. Т. 77. С. 860.
8. *Ребане Т.К., Пенкина Н.Н.* // Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 55(5). С. 807.
9. *Пенкина Н.Н., Ребане Т.К.* // Хим. физика. 1986. Т. 5(7). С. 867.
10. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Computer. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.+543.544

РЕГУЛИРОВАНИЕ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ
МОНТМОРИЛЛОНИТА КИСЛОТНОЙ АКТИВАЦИЕЙ

© 2005 г. А. В. Бондаренко*, Ю. Я. Филоненко*, Л. И. Бельчинская**, М. Л. Губкина***,
Н. С. Поляков***

*Липецкий государственный технический университет
E-mail: legi@lipetsk.ru

**Воронежская государственная лесотехническая академия
E-mail: chem@vglta.vrn.ru

***Российская академия наук, институт физической химии, Москва
E-mail: Vartapet@phyche.ac.ru

Поступила в редакцию 17.06.2004 г.

Показана возможность регулирования состава поверхностного слоя монтмориллонита при изменении условий сернокислотной обработки. Методом газоадсорбционной хроматографии изучено взаимодействие углеводородов различных классов с поверхностью кислотноактивированного монтмориллонита, определены удерживаемый объем, изостерическая теплота адсорбции при нулевом заполнении адсорбента и стандартная энтропия адсорбции сорбатов.

Значительное место в практике сорбционных процессов занимает использование адсорбционно-активных материалов естественного происхождения, в том числе слоистых силикатов [1, 2]. В работах [1–8] использовался способ химической активации алюмосиликатов, приводящий к изменению химического состава и адсорбционно-структурных параметров. Однако перераспределению роли поверхностных активных центров, выявлению их преобладающей роли уделялось недостаточное внимание. Знание этих особенностей способствует определению селективности сорбентов, области их применения, а условие обработки позволит прогнозировать выбор способа активации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монтмориллонит (ММ), слоистый минерал с расширяющейся структурной ячейкой, выделяли из мономинеральной глины Михайловского участка месторождения Липецкой области. Очистку от незначительных примесей кварца осуществляли квартованием, предварительной петрографической выборкой глинистой составляющей, двукратным разделением в воде с отбором верхнего слоя. Полученный материал высушивали при температуре 383 К, затем активировали в соответствии с методиками [1–7].

Образец K_{20} получали при обработке ММ раствором 2.33 М H_2SO_4 в течение 6.5 ч при 371 К, соотношение твердой и жидкой фазы составляло 1 : 3.4; образец K_{93} – при обработке 17.34 М раствором H_2SO_4 . Монтмориллонит затирали в пасту с кислотой, выдерживали при 423 К в течение 5 ч.

Образец ТХ получали при предварительном прокаливании ММ при 1023 К в течение 2 ч с последующей обработкой 2.33 М H_2SO_4 аналогично образцу K_{20} . Кислотно-силикатную пульпу растворяли, фильтровали и многократно промывали осадок до pH 4 водной вытяжки. Химический состав и адсорбционно-структурные характеристики полусинтетических сорбентов подробно обсуждались в работе [5]. Основные показатели активированных монтмориллонитов приведены в табл. 1.

Качественные изменения поверхностного слоя силикатов оценивали по результатам газохроматографического удерживания органических соединений [9, 10]. Исследования проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, длина колонки 30 см, диаметр 3 мм, масса адсорбента в колонке 1.2–1.5 г. Величина дозы адсорбата не превышала 0.5 мкл. Газ-носитель – водород. Температура опытов изменялась в интервале 373–473 К. Подробно методика газохроматографического исследования описана в [11]. При расчете величины удерживаемого объема вводилась поправка на длину коммуникаций, температуру эксперимента и избыточное давление на входе в хроматографическую колонку. Для исследования выбраны *n*-алканы, углеводороды бензольного ряда и спирты. Выбор адсорбатов обусловлен их способностью к образованию межмолекулярных связей различных видов [10].

По результатам газохроматографического анализа для всех адсорбционных систем рассчитаны удельный удерживаемый объем V_r , изостеричес-

Таблица 1. Химический состав и адсорбционно-структурные характеристики активированного монтмориллонита

Адсорбент	Химический состав, мас. %								SiO ₂ Al ₂ O ₃	δ , %	V_{Σ}	V_{\max}	V_1	V_2	V_3	$s_{уд}$
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	(K, Na) ₂ O	Δ								
ММ	58.12	15.80	3.78	0.77	1.15	0.38	0.53	15.98	6.15	44.06	0.390	0.162	0.228	0.094	0.068	292.8
K ₂₀	64.36	10.21	2.27	0.49	0.16	0.24	0.28	16.56	10.71	45.85	0.413	0.227	0.186	0.142	0.083	363.2
K ₉₃	66.32	9.06	2.33	0.22	0.26	0.24	0.17	17.84	12.41	61.61	0.811	0.275	0.536	0.169	0.106	454.6
ТХ	61.52	12.92	3.05	0.37	0.73	0.35	0.29	15.92	8.08	51.92	0.415	0.282	0.133	0.192	0.090	385.2

Примечание. Содержание оксидов калия и натрия определяли по сумме оксидов в пересчете на Na₂O. Обозначения: Δ – потери при прокаливании; δ – пористость; V_{Σ} – суммарный объем пор, V_{\max} – предельный сорбционный объем по H₂O(пар), V_1 , V_2 и V_3 – объем макро-, мезо- и микропор соответственно, см³/г; $s_{уд}$ – удельная поверхность по H₂O (пар), м²/г.

кая теплота адсорбции при нулевом заполнении адсорбента Q и стандартная энтропия ΔS° адсорбции (табл. 2, 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В роли активных центров монтмориллонита могут выступать обменные катионы, поверхностные и объемные гидроксильные группы, кислород тетраэдрической решетки [8], которые обуславливают специфическое взаимодействие поверхности адсорбента с молекулой адсорбата. При химической обработке поверхности соотношение центров изменяется [8], что приводит к повышению или уменьшению селективности сорбента к различным группам соединений.

Из анализа данных табл. 2 следует, что для адсорбционных систем ММ – *n*-алканы величины V_r близки и практически не зависят от температуры, что свидетельствует о практически нулевом значении Q . Этот факт представляет особый интерес и указывает, вероятно, на то, что при адсорбции органических веществ на ММ происходит набухание структуры адсорбента [7]. Увеличиваются межслоевые расстояния в ММ. Набухание протекает с поглощением энергии. При этом, по-видимому, величины тепловых эффектов при адсорбции и набухании сопоставимы, что и приводит к нулевому значению Q в этой серии экспериментов.

Сопоставление удерживаемых объемов для других классов органических соединений на ММ показывает (табл. 2), что удерживаемые объемы углеводородов бензольного ряда изменяются как в гомологическом ряду, так и при увеличении температуры. Энергия их взаимодействия (Q) с адсорбентом невелика и положительна (табл. 3). Можно предположить, что положительный тепловой эффект дает превалирующий вклад в энергию специфического взаимодействия бензольного кольца с поверхностью ММ. Благодаря образованию водородной связи между гидроксильными группами и

π -электронами бензольного кольца по донорно-акцепторному механизму образуются неустойчивые поверхностные комплексы [9]. Например, величина V_r для этилбензола как правило выше, чем для *n*-октана при одинаковой температуре эксперимента.

Одноатомные спирты, как нормальные, так и изомеры, способны к образованию Н-связи (между кислородом спирта и ОН-группой поверхности) и к комплексообразованию с обменными катионами поверхности. Кроме того, полярность молекулы обуславливает возникновение ориентационных сил неспецифического взаимодействия. Поэтому удельные удерживаемые объемы одноатомных спиртов с числом атомов углерода $n = 3$ и 4 сравнимы по величине с полигенными для бензольных углеводородов с $n = 8$. Изостерические теплоты адсорбции при нулевом заполнении адсорбента этих классов соединений также имеют близкие значения.

Значения Q для рассматриваемых соединений невелики и не превышают нескольких кДж/моль, что свидетельствует, по-видимому, о набухании ММ при адсорбции органики. На образце K₂₀ удерживаемый объем углеводородов бензольного ряда превышает значение V_r для *n*-алканов, вероятно, благодаря наличию на поверхности адсорбента большего количества силанольных групп. Различия удерживаемых объемов спиртов на K₂₀ и ММ объясняется, по-видимому, снижением содержания обменных катионов при кислотной обработке. Величины Q в этой серии экспериментов не много больше, чем при адсорбции на ММ.

На образце ТХ удерживание *n*-алканов выше, чем бензольных углеводородов (за исключением пары *n*-гексана и бензола) в результате значительного дегидроксилирования поверхности, что приводит к возникновению водородных связей между молекулой адсорбата и кислородным остовом поверхности силиката. На сорбционные свойства образца K₉₃ в большей степени влияет не химиче-

Таблица 2. Удерживаемые объемы адсорбатов (V_r , см³/г)

Адсорбат	T, К	ММ	K ₂₀	K ₉₃	ТХ
<i>n</i> -алканы					
<i>n</i> -Гексан	373	18.0	22.5	21.0	21.0
	423	17.7	17.3	11.2	16.3
	473	17.6	14.4	7.6	13.4
<i>n</i> -Октан	373	18.5	37.7	34.7	42.5
	423	18.1	26.4	15.7	30.4
	473	17.9	20.5	9.4	23.4
<i>n</i> -Нонан	373	18.6	48.6	44.5	60.4
	423	18.3	32.5	18.5	41.3
	473	18.0	24.4	10.3	30.7
<i>n</i> -Декан	373	18.8	61.6	57.2	85.8
	423	18.5	40.1	21.9	56.5
	473	18.1	29.0	11.5	40.2
углеводороды бензольного ряда					
Бензол	373	12.7	39.6	16.8	22.5
	423	10.8	22.6	9.4	18.2
	473	9.5	14.5	5.9	14.5
Толуол	373	18.6	51.1	30.2	34.2
	423	15.1	21.1	12.4	25.7
	473	17.7	17.3	7.2	20.1
<i>o</i> -Ксилол	373	27.2	66.0	39.4	48.2
	423	21.1	37.4	16.3	36.4
	473	17.2	20.7	8.8	22.8
Этилбензол	373	26.7	63.0	36.0	40.7
	423	21.0	36.3	15.6	29.6
	473	16.9	20.1	7.4	22.2
спирты					
<i>n</i> -Пропанол	373	23.7	28.6	45.1	32.1
	423	19.9	20.0	8.8	25.5
	473	16.6	13.9	3.6	20.4
<i>n</i> -Бутанол	373	27.0	36.1	56.4	44.9
	423	21.4	23.6	13.3	32.9
	473	17.1	15.4	4.1	24.4
2-Пропанол	373	22.6	33.0	35.6	39.4
	423	19.0	20.7	8.2	30.1
	473	16.4	15.0	3.1	24.3
2-Бутанол	373	25.1	40.6	38.5	54.4
	423	20.7	24.9	8.5	37.9
	473	17.0	17.1	3.3	28.3

ский состав поверхностного слоя, а структура адсорбента, в частности значительный объем микропор. Объем микропор K_{93} больше, чем у ТХ и K_{20} (табл. 1), причем значительный прирост адсорбционного объема формируется в узком интервале эффективных диаметров 5.15–5.40 Å [5]. Кроме того, основные закономерности удерживания *n*-алканов и бензольных углеводородов K_{93} аналогичны ТХ, поэтому можно предположить, что при обработке концентрированной кислотой происходит дегидроксилирование поверхности монтмориллонита. Величина Q для адсорбента K_{93} максимальна в этой серии опытов. Видимо, адсорбционное взаимодействие молекулы адсорбтива в объеме пор адсорбента дает больший вклад, чем отрицательный вклад набухания. Согласно результатам спектральных исследований, представленных в [1], молекулы спиртов в межпакетном пространстве монтмориллонита вступают в специфическое взаимодействие с обменными катионами.

По данным табл. 1 о химическом составе кислотнообработанных образцов сумма [(CaO + MgO) + Na₂O] составляет (мас. %): K_{20} – [0.65 + 0.28], K_{93} – [0.48 + 0.17], ТХ – [1.10 + 0.29]. Наибольший удельный удерживаемый объем спиртов наблюдается, как правило, на образце ТХ (табл. 2). Рассчитанные значения Q близки в серии экспериментов с ТХ и K_{20} . Можно сделать вывод, что обменные катионы выполняют существенную роль при адсорбции кислородсодержащих соединений в этих образцах. Образец K_{93} адсорбирует эту группу соединений в основном в микропорах, что подтверждает существенно большая величина Q . Более высокое значение изостерической теплоты адсорбции (табл. 3) характерно для адсорбции в микропорах [12]. Изменение энтропии системы (табл. 3) адсорбент–адсорбат также показало, что наибольшая локализация молекул на поверхности характерна для K_{93} . Некоторое повышение степени локализации молекул наблюдается для адсорбции углеводородов бензольного ряда на поверхности K_{20} .

На основании полученных результатов выполнена оценка селективности материалов для двух классов соединений: *n*-алканов и углеводородов бензольного ряда. С этой целью построены зависимости:

$$\ln V_r = f(n),$$

где n – число атомов углерода в молекуле. Представленная зависимость линейна $\ln V_r = An + B$ [9]. О селективности сорбента свидетельствует большее значение углового коэффициента A . Значения $\ln V_r$, коэффициентов уравнения регрессии представлены в табл. 4, зависимости приведены на рисунке.

Таблица 3. Термодинамические характеристики адсорбции органических соединений

Адсорбат	ММ		K ₂₀		K ₉₃		ТХ	
	Q	-ΔS°	Q	-ΔS°	Q	-ΔS°	Q	-ΔS°
алканы								
<i>n</i> -Гексан	~0	32.9	6.6	49.0	15.1	74.5	6.6	50.1
<i>n</i> -Октан	~0	-32.5	9.0	51.2	19.3	81.5	8.8	50.2
<i>n</i> -Нонан	~0	32.5	10.2	52.2	21.5	85.5	9.9	50.4
<i>n</i> -Декан	~0	32.7	11.1	52.7	23.6	88.9	11.1	50.6
углеводороды бензольного ряда								
Бензол	4.2	45.6	14.7	66.2	15.4	77.1	5.5	46.6
Толуол	5.5	46.1	15.9	67.0	20.6	86.3	7.8	49.3
<i>o</i> -Ксилол	6.8	46.2	16.9	67.6	22.1	88.0	10.8	54.2
Этилбензол	6.7	46.2	16.7	67.4	21.4	86.7	8.8	50.6
спирты								
<i>n</i> -Пропанол	5.2	43.1	10.5	57.4	37.3	128.2	6.7	46.8
<i>n</i> -Бутанол	6.7	46.0	12.5	60.8	38.6	129.0	8.9	50.0
2-Пропанол	4.7	42.2	11.6	59.4	35.9	126.0	7.1	46.3
2-Бутанол	5.7	44.0	12.7	60.5	36.1	126.0	9.6	50.2

Обозначения: Q – изостерическая теплота адсорбции при нулевом заполнении адсорбента, кДж/моль; ΔS° – стандартная энтропия адсорбции, Дж/(моль К).

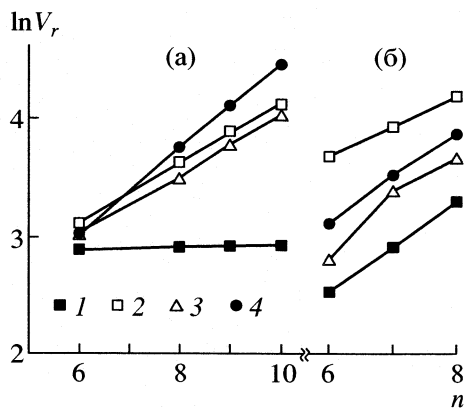
Следует отметить, что все виды активации повышают селективность исходного материала по отношению к *n*-алканам ($A = 0.01$ для ММ). В ряду *n*-алканов селективность в большей степени проявляется у ТХ ($A = 0.35$). Селективность K₂₀ и K₉₃ к этому классу соединений практически одинакова ($A = 0.25$ для каждого адсорбента). При оценке селективности в ряду углеводородов бензольного ряда следует отметить, что исходный материал (ММ) обладает значительной селективностью к этому классу соединений ($A = 0.38$). Повышение селективности к углеводородам бензольного ряда наблюдается у K₉₃ ($A = 0.43$), на уровне исходного ММ остается селективность ТХ ($A = 0.38$). Значительно снижается селективность в результате обработки исходного материала 2.33 М H₂SO₄ ($A = 0.26$ для образца K₂₀).

Таким образом, результаты газохроматографического исследования свойств адсорбентов, полученных активацией монтмориллонита, показали, что в результате активации ММ не только повышается адсорбционная активность материала за счет структурных превращений, но и изменяется количество активных центров различной природы на поверхности полученных силикатных материалов. Так, на исходном ММ основную роль в специфическом взаимодействии выполняют группы ОН и обменные катионы, на образце K₂₀

усиливается роль групп ОН и уменьшается количество обменных катионов. При термохимической обработке происходит дегидроксилирование поверхности с повышением доли силоксановых групп (О-центры), при этом сохраняется значительное количество обменных катионов. Обработка концентрированной кислотой приводит к значительному увеличению объема тонких пор, и основные закономерности удерживания органических соединений на образце K₉₃ объясняются свойствами микропористого сорбента.

Таблица 4. Значения коэффициентов в уравнении $\ln V_r = An + B$

Коэффициент	Адсорбент			
	ММ	K ₂₀	K ₉₃	ТХ
<i>n</i> -алканы				
A	0.01	0.25	0.25	0.35
B	2.82	1.60	1.54	0.93
углеводороды бензольного ряда				
A	0.38	0.26	0.43	0.38
B	0.24	2.15	0.33	0.84



Зависимости логарифма удельного удерживаемого объема от числа атомов углерода в гомологическом ряду при 373 К для n -алканов (а) и углеводородов бензольного ряда (б); адсорбенты: 1 – ММ, 2 – K_{20} , 3 – K_{93} , 4 – ТХ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32857).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наук. думка, 1975. 350 с.
2. Комаров В.С. // Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов. Ташкент: ФАН, 1979. С. 186.
3. Абдулаев Н.Ф. // Там же. С. 239.
4. Бельчинская Л.И., Лейкин Ю.А., Тарасевич Ю.И. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 1273.
5. Филоненко Ю.Я., Бондаренко А.В. // Химия твердого топлива. 2002. № 1. С. 51.
6. Зосин А.П., Приймак Т.И., Кошкина Л.Б., Мартынова Г.Ф. Адсорбционно-активные материалы для промышленной экологии. Апатиты: Изд-во КНЦ АН СССР, 1990. 114 с.
7. Тарасевич Ю.И. Структура и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наук. думка, 1988. 248 с.
8. Васильев Н.Г. // Синтез и физико-химические свойства неорганических и углеродных сорбентов. Киев: Наук. думка, 1986. С. 58.
9. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
10. Никитин Ю.С. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. М.: Изд-во МГУ, 1990. 318 с.
11. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. М.: Высш. школа, 1975. 302 с.
12. Структура и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Г. Линсена. М.: Мир, 1973. 653 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**СОРБЦИЯ АЗОТА И АРГОНА НА ВОЛОКНИСТЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ
ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 50 МПа И ТЕМПЕРАТУРАХ 347, 373, 393 К**

© 2005 г. **Ан. А. Прибылов***, **Ал. А. Прибылов***, **М. М. Кардаш****

**Российская академия наук, Институт физической химии, Москва*

E-mail.pribylov@phychе.ac.ru

***Саратовский государственный технический университет, Технологический институт, Энгельс*

E-mail.Kardash@techn.renet.ru

Поступила в редакцию 23.06.2004 г.

Измерены изотермы сорбции азота и аргона на композиционных волокнистых материалах: исходном (Поликон) и модифицированном (Поликон-М) при давлениях до 50 МПа трех температурах (347, 373 и 393 К). Из анализа изотерм сорбции этих газов сделан вывод, что размеры пор у такого класса полимерных материалах сопоставимы с размером молекул. Низкие значения начальных теплот сорбции азота и аргона, по-видимому, связаны с деформацией сорбентов Поликон и Поликон-М.

В настоящее время как у нас в стране, так и за рубежом проявляется большой интерес к новым полимерным композиционным волокнистым материалам (ПКВМ), обладающим широким комплексом свойств. К ним относятся и композиционные волокнистые хемосорбенты, которые можно использовать, например, для очистки воды от различных органических примесей и от ионов тяжелых металлов. Выпускаемый объем их в промышленных странах за последние годы резко возрос и достигает несколько тысяч тонн в год. Однако структурные характеристики этих полимерных материалов практически не изучены, что сужает область их применения.

Сорбция газов и жидкостей на твердых сорбентах связана с различной степенью лабильности их структуры. Даже при адсорбции газов и паров на кристаллических сорбентах (цеолитах) наблюдается изменение параметра элементарной ячейки или кристаллографического положения катионов, входящих в структуру решетки цеолита. Последнее фиксируется рентгенографическим методом [1], а изменение размеров сорбента – дилатометрическим методом [2]. Деформационные эффекты наблюдаются также у активных углей при сорбции различных веществ. Однако изменения размеров у такого класса сорбентов незначительны и обратимы, а измеренные изотермы сорбции и десорбции газов воспроизводимы. В отличие от указанных выше сорбентов полимерные материалы обладают существенной адсорбционной деформацией, а при сорбции жидкостей, например, воды, бензола, ПКВМ набухают, что естественно затрудняет интерпретацию сорбционных

данных. По-видимому, для структурных исследований такого класса сорбентов как ПКВМ наиболее подходит адсорбционный метод с использованием газов в качестве сорбтивов.

Данная работа посвящена исследованию композиционных хемосорбционных волокнистых материалов – “Поликон” адсорбционным методом с использованием сорбции газов (азота и аргона) в широком интервале давлений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использованы два сорбента Поликон и модифицированный материал Поликон-М. Материалы Поликон получены поликонденсационным методом наполнения. Введение химических волокон с реакционноспособными группами в среду мономеров на стадии синтеза ионитовой матрицы облегчает доступ мономеров к этим группам. При этом возникает взаимовлияние и взаимодействие наполнителя и компонентов связующего с формированием особой структуры. Процесс синтеза ионитовой матрицы в элементарном волокне происходит по-разному в твердой оболочке и менее структурированном ядре, имеет различные кинетические параметры и термодинамические характеристики. В результате этого формируется сложная система полиструктур полимерной матрицы. Синтез фенольной сульфокатионитовой матрицы проводился на ПАН-волокне [3]. Поликон-М получен на основе аминированного ПАН волокна. Изменяя структуру поверхности, свойства и состав волокнистого наполнителя, в контакте с которым происходит синтез полимерной ионитовой матрицы, можно влиять на его физико-химическую активность

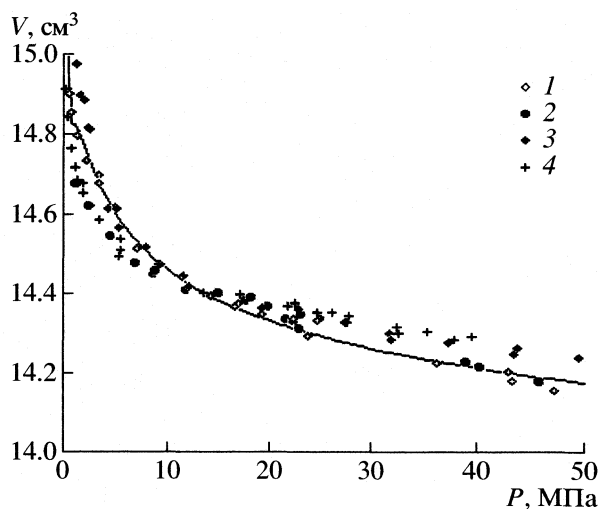


Рис. 1. Зависимость $g/\rho_g = V(P)$ для систем 1 – Поликон – азот (1, 2) и Поликон-М – азот (3, 4) при 373 (1, 3) и 393 К (2, 4).

и тем самым регулировать скорость и глубину процесса формирования разветвленной сетчатой структуры материала.

Навески откаченных образцов при $T = 393$ К составляли для Поликона 4.6456 г, для Поликона-М – 3.8386 г. В качестве сорбтивов использовались поверочные газы – азот и аргон. Измерение сорбции проводилось на разработанной нами объемно-весовой установке, которая описана в [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При сорбции газов на двух сорбентах при давлениях до 50 МПа наблюдалась медленная диффузия и равновесие, например, при $T = 347$ К устанавливалось в течение 6–7 ч. Для расчета изотерм сорбции при нашем методе измерения необходимо знать объем ампулы с сорбентом, в котором плотность вещества равна плотности равновесной газовой фазы. Этот объем определяется из калибровки сорбционной аппаратуры. В случае измерения сорбции веществ на полимерных сорбентах, которые, как известно, обладают большой сорбционной деформацией, применение стандартного подхода – калибровки по гелию, может привести к ошибочным результатам. Поэтому была применена другая калибровка. В объемно-весовом методе, который используется в наших измерениях, масса газа (m), поступающая в ампулу с сорбентом, частично сорбируется (m_a – сорбат), а другая ее часть (m_g – сорбтив) занимает все оставшееся пространство в ампуле (V_g) с плотностью газа ρ_g , находясь в равновесии с сорбированной фазой с плотностью ρ_a :

$$m = m_a + m_g. \quad (1)$$

Выражение (1) можно преобразовать:

$$m/\rho_g = V = V_g + W\rho_a/\rho_g. \quad (2)$$

Под адсорбционным объемом W будем понимать пространство вблизи поверхности сорбента (в нашем случае полимерного материала), где плотность вещества (ρ_a) значительно отличается от плотности равновесной газовой фазы ρ_g . Если в области высоких давлений газа достигается состояние, когда $\rho_a \approx \rho_g$, то

$$V = V_d = V_g + W. \quad (3)$$

На рис. 1 в координатах ($P, m/\rho_g$) приведены данные для двух систем Поликон–азот и Поликон-М–азот. На изотермах в измеренном интервале давлений не просматривается горизонтальный участок, из которого можно было бы получить значение V_d . Поэтому при обработке экспериментальных данных был найден предел аппроксимирующей функции:

$$m/\rho_g = B_0 + B_1/P + B_2/P^2 + B_3/P^3 + \dots \quad (4)$$

и

$$m/\rho_g = B_0 + C_1/\ln P + C_2/(\ln P)^2 + C_3/(\ln P)^3 + \dots \quad (4^*)$$

Здесь $B_0 = V_d$, B_i и C_i – параметры, которые подбирались в процессе обработки экспериментальных данных.

Значения доступного объема V_d исследуемой сорбционной системы Поликон-М – азот, полученные указанным выше способом, составили: 13.13 ± 0.08 , 13.13 ± 0.07 и 13.15 ± 0.08 см³ для 347, 373 и 393 К соответственно, т.е. $\langle V_d \rangle = 13.14 \pm 0.10$ см³. Для системы Поликон – азот $V_d = 13.3 \pm 0.1$ см³ при 347 К и 13.4 ± 0.1 см³ при 373 К, 393 К, т.е. $\langle V_d \rangle = 13.37 \pm 0.15$ см³. Для системы Поликон-М – аргон среднее значение $\langle V_d \rangle$ составило 13.2 ± 0.2 см³, а для системы Поликон – аргон $\langle V_d \rangle = 13.37 \pm 0.07$ см³. Используя полученные значения V_d для двух газов и объем пустой ампулы (16.22 ± 0.05 см³), определили плотности двух сорбентов, которые оказались равными 1.55 ± 0.15 и 1.2 ± 0.2 г/см³ для Поликона и Поликона-М. Меньшую плотность сорбента Поликон-М можно объяснить увеличением пористости сорбента. Отмечено [3], что введение аминогрупп с ПАН-волокном в среду синтеза сульфокатионитовой матрицы вызывает формирование ячеистой структуры.

Если предположить, что в процессе измерения сорбции газов при увеличении давления газовой фазы происходит деформация полимерных материалов, которая может приводить к изменению величин сорбции, то это должно отразиться на зависимости $m/\rho_g = f(P)$ (рис. 1). При увеличении равновесного давления газа может происходить процесс диффузии молекул в матрицу сорбента с образованием дополнительной пористости, что привело бы к уменьшению плотности сорбента. В первом случае этот эффект вызвал бы увели-

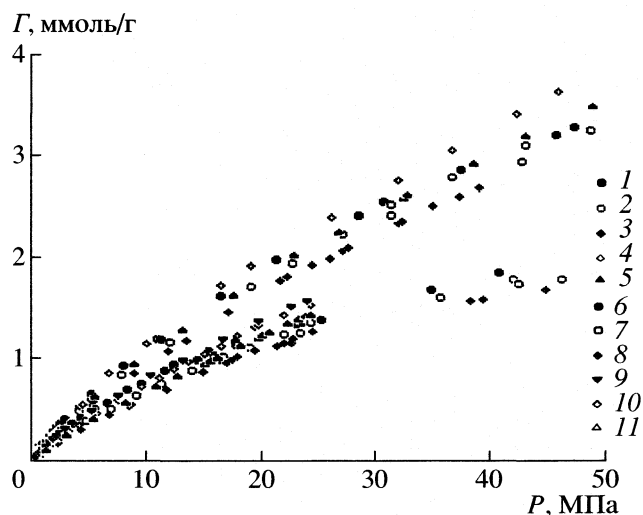


Рис. 2. Изотермы избыточной сорбции на Поликон-М (1–5) и Поликоне (6–11), азота (1–3, 6–8) и аргона (4, 5, 9–11) при 347 (1, 6, 9), 373 (2, 4, 7, 10) и 393 К (3, 5, 8, 11).

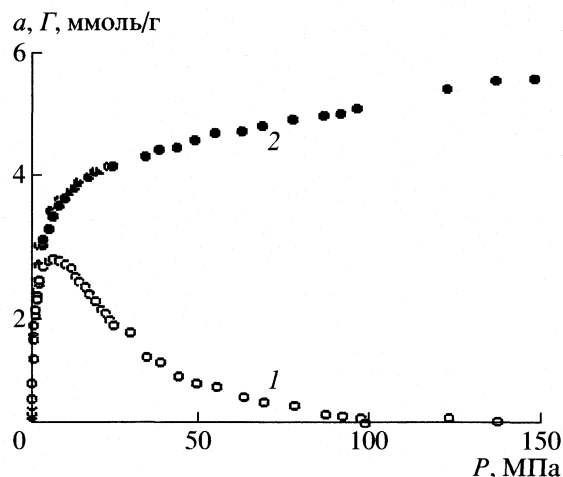


Рис. 3. Изотерма адсорбции метана на угле CMS при 313 К; 1 – изотерма избыточная адсорбция, 2 – абсолютная.

чение сорбции (уменьшение V_d), а во втором – уменьшение сорбции (увеличение V_d). В значении V_d , полученном из этого графика, учтены все изменения, которые произошли с сорбентом в процессе сорбции в измеряемом интервале давлений. Естественно, нельзя утверждать, что с дальнейшим увеличением давления газовой фазы сорбент не будет изменяться, и в результате этого мы получим то же самое значение V_d . В отличие от этого метода калибровка по гелию не учитывает не только различия молекул сорбтива и атома гелия, но и возможную “деформацию” сорбента. Используя значение V_d , полученное из калибровки, и считая, что W остается постоянной величиной, рассчитали избыточные величины сорбции (Γ).

$$\Gamma = (m - V_d \rho_g) / M_{ад}, \quad (5)$$

здесь m – масса газа, поступающая в ампулу с сорбентом, $M_{ад}$ – масса сорбента. Изотермы избыточной сорбции представлены на рис. 2. Видно, что изотермы сорбции аргона несколько выше, чем изотермы сорбции азота на обоих сорбентах, но в то же время величины сорбции, как азота, так и аргона на сорбенте Поликон-М значительно больше, чем на Поликоне, что хорошо согласуется с их различной пористостью.

Интересно отметить тот факт, что экспериментальные изотермы избыточной сорбции азота и аргона на исследуемых образцах качественно отличаются от избыточных изотерм сорбции азота, криптона и аргона на цеолите NaA [5] и метана на углеродных адсорбентах [6], измеренных в том же температурном интервале и при давлениях до 150 МПа. В качестве примера на рис. 3 приведены изотермы избыточной и абсолютной сорбции ме-

тана на угле CMS при 313 К, объем микропор которого равен $0.24 \text{ см}^3/\text{г}$ [6]. В то же время изотермы избыточной сорбции азота и аргона, измеренные до давлений 50 МПа, на этих полимерных материалах имеют тот же вид, что и изотермы сорбции полного содержания (абсолютная адсорбция) для цеолита и угля, отличаясь тем, что в начальной области заполнения они имеют меньший угол наклона (рис. 3). В то же время эти изотермы по форме близки к изотерме Ленгмюровского типа.

Кристаллический цеолит NaA является монопористым адсорбентом и имеет поры-полости, сферические по форме диаметром 1.14 нм [1], а уголь CMS имеет щелевидную структуру пор с различными размерами, причем средний размер ширины пор составляет 0.75 нм [6]. Максимум на изотермах избыточной адсорбции газов как на цеолите, так и угле наблюдается при ~ 10 МПа. Общим у этих адсорбентов является, то, что в одной поре может разместиться несколько молекул. Поэтому в процессе адсорбции вещества при температурах выше критической, т.е. газа, характер взаимодействия между адсорбированными молекулами, находящимися в одной поре, изменяется сложным образом.

Если при малых заполнениях превалирует энергия притяжения между адсорбированными молекулами, то при увеличении заполнения начинает проявляться энергия отталкивания между ними, что отражается на поведении изостерм избыточной сорбции, т.е. на характере изменения изостерических теплот сорбции [5, 6] (рис. 4). При сорбции веществ ниже критической температуры (паров) на таких же сорбентах изотермы избыточной адсорбции по виду совпадают с изотермами абсо-

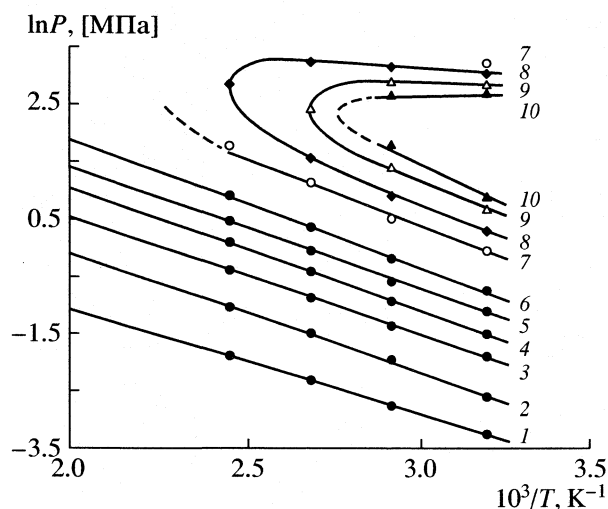


Рис. 4. Изотеры избыточной адсорбции метана на угле CMS при различных величинах заполнения: 1 – 0.15, 2 – 0.3, 3 – 0.5, 4 – 1.0, 5 – 1.65, 6 – 1.8, 7 – 1.9, 8 – 2.0, 9 – 2.1, 10 – 2.3 ммоль/г.

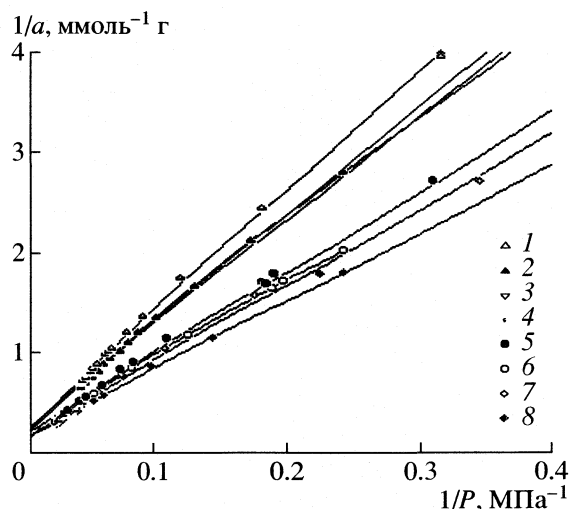


Рис. 5. Изотермы сорбции в координатах Ленгмюра для систем Поликон-азот (1, 2), Поликон – аргон (3, 4), Поликон-М – азот (5, 6), Поликон-М – аргон (7, 8) при 393 (1, 3, 5, 7) и 373 К (2, 4, 6, 8).

лутной адсорбции (рис. 5), их можно также отнести к изотермам ленгмюровского типа. Процесс сорбции паров происходит по механизму капиллярной конденсации, что подтверждается наличием гистерезиса, если в сорбенте имеются мезопоры. Качественное различие изотерм избыточной сорбции газов на полимерных материалах от изотерм сорбции на цеолитах и углях можно объяснить двумя причинами: либо во время сорбции происходит значительная деформация сорбента при высоких давлениях газов, либо структурными параметрами пористой системы. Для доказательства первого предположения необходимы дополнительные экспериментальные исследования по сорбционной деформации сорбента, а второе предположение можно рассмотреть на базе полученных экспериментальных данных.

В модели Ленгмюра постулируется, что адсорбция молекул происходит на дискретных центрах, причем помещается только одна молекула на одном центре и эти центры энергетически однородны:

$$a = a_m kP / (1 + kP), \quad (6)$$

здесь a_m – предельная величина сорбции, k – константа адсорбционного равновесия. В этом случае изотермы сорбции в координатах $1/a - 1/P$ уравнения Ленгмюра (6) должны быть линейными, а по отсекаемому отрезку на оси ординат можно определить предельную величину сорбции, при этом она не зависит от температуры и от используемого сорбтива.

Как показывает огромный экспериментальный материал по адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах, в основном на адсорбентах с однородной энергетической поверхностью (са-

жах), и на различных катализаторах, во всех случаях наблюдается зависимость предельной величины сорбции от температуры, что связано с различием адсорбционных центров по энергиям, а также со взаимодействием адсорбированных молекул между собой. Это свидетельствует о том, что модель Ленгмюра не выполняется строго; тем не менее ее часто используют для интерпретации адсорбционных данных.

В нашем случае можно предположить, что в исследуемых полимерных материалах имеются поры, размеры которых сопоставимы с размером молекулы, т.е. одна молекула в поре (как и в модели Ленгмюра, одна молекула на центр). Эти поры соединяются между собой, на что указывает продолжительный процесс сорбции. Если энергия взаимодействия молекулы с сорбентом в таких порах приблизительно постоянна, а молекулы, расположенные в соседних порах, не будут изменять ее, как в цеолите и угле, тогда можно рассчитывать, что полученные экспериментальные данные будут удовлетворительно описываться моделью Ленгмюра.

На рис. 5 представлены изотермы сорбции в координатах уравнения Ленгмюра для систем Поликон-М – N_2 , (Ar) и Поликон – N_2 (Ar) для 373 и 393 К. Как видно, изотермы сорбции в этих координатах для указанных систем удовлетворительно описываются линейной функцией. В то же время наблюдается некоторый разброс значений предельной величины сорбции азота и аргона на двух сорбентах от температуры. Наблюдаемый разброс особенно значим для сорбента Поликон-М (таблица), что противоречит условию Ленгмюра.

Тот факт, что изотермы сорбции азота и аргона на материалах Поликон-М и Поликон удовлетворительно аппроксимируются уравнением Ленгмюра и предельные величины сорбции азота и аргона на обоих сорбентах практически не зависят от температуры, указывает на частичное выполнение предполагаемой модели. Откуда следует, что центрами сорбции для молекул в исследуемых полимерных материалах являются поры, размер которых сопоставим с размером молекул, а наблюдаемый замедленный процесс сорбции свидетельствует о том, что отдельные поры объединяются между собой, и возникает взаимодействие между молекулами.

Угол наклона изотерм сорбции в начальной области заполнения зависит от энергии взаимодействия молекул с сорбентом (E). Энергия взаимодействия сорбированных молекул с сорбентом связана с начальной теплотой сорбции (q_{st}), которую можно получить из температурной зависимости констант Генри (K_H) [7]

$$q_{st} = R \frac{\partial \ln K_H}{\partial (1/T)} = -N_A E - \frac{1}{2} RT,$$

здесь N_A – число Авагадро. На рис. 7 представлены температурные зависимости логарифма констант Генри при сорбции азота и аргона на исследованных полимерных материалах. Константы Генри определялись из начальных участков экспериментальных изотерм сорбции.

Значения начальных теплот адсорбции (q_{st}) азота на Поликоне-М, полученные из угла наклона изостер (рис. 4), составило 11 кДж/моль, а азота на Поликоне – 10.8 кДж/моль, т.е. имеется полное совпадение начальных теплот сорбции, связанные с энергией взаимодействия молекул сорбата с сорбентом, что также указывает на схожесть их пористой структуры. Более высокое значение $q_{st} = 15$ кДж/моль при сорбции аргона на Поликоне-М по сравнению с азотом можно объяснить различием величин потенциалов для этих газов, поскольку адсорбент в этом случае один и тот же: $\epsilon/k_B(\text{Ar}) = 124$ К, $\epsilon/k_B(\text{N}_2) = 91.5$ К [8]. По сравнению с полимерными материалами начальная теплота адсорбции азота на цеолите NaA значительно больше $q_{st} = 22$ кДж/моль [9], а для системы $\text{CH}_4\text{-CMS}$ значение $q_{st} = 16$ кДж/моль [6].

Хорошо известно, что полимерные материалы обладают существенной адсорбционной деформацией, в то время как для цеолитов [2] и в значительной степени для углей ею можно пренебречь. Поэтому такое большое различие в значениях начальной теплоты сорбции для указанных выше систем, по-видимому, связано с большой адсорбционной “деформацией” полимерных материалов. В этом случае при сорбции различных веществ на

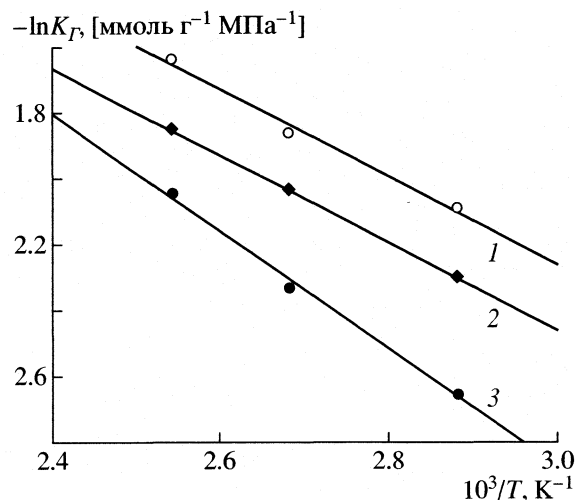


Рис. 6. Температурные зависимости констант Генри для систем: 1 – Поликон-М – азот, 2 – Поликон – азот, 3 – Поликон – аргон.

таких сорбентах выделившаяся энергия частично затрачивается на деформацию сорбента, что приводит к уменьшению ее абсолютного значения и к изменению угла наклона изотерм сорбции в начальной области заполнения.

Таким образом, изучение сорбции азота и аргона на двух полимерных сорбентах Поликон-М и Поликон показало, что величины сорбции этих газов на модифицированном сорбенте значительно выше, чем на исходном. Изотермы сорбции газов, измеренные в широком интервале давлений, на этих сорбентах по форме качественно отличаются от избыточных изотерм адсорбции газов на цеолитах и углеродных адсорбентах. Это отличие, возможно, связано с сорбционной деформацией полимерного материала, либо с тем, что размеры пор ПКВМ сопоставимы с размером молекул.

Работа выполнена при поддержке ОХНМ РАН (государственный контракт № 18/04 от 11.05.2004 г.).

Значения предельной величины сорбции для исследуемых систем (a_0 , моль/г)

Система	347 К	373 К	393 К
N_2 – Поликон-М	4.83	5.13	4.95
Ar – Поликон-М		7.58	7.81
N_2 – Поликон	2.7	2.92	2.93
Ar – Поликон	3.13	3.47	3.24

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. С. 779.
2. *Фомкин А.А., Пулин А.Л.* // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 2. С. 336.
3. *Kardash M.M., Fedorchenko N.B., Erancheva O.V.* // Fibre Chem. 2002. V. 34. № 6.
4. *Прибылов А.А., Прибылов Ал.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 8. С. 1469.
5. *Pribylov A.A., Serpinsky V.V., Kalashnikov S.M.* // Zeolites. 1991. V. 11. P. 846.
6. *Прибылов А.А., Стекли Г.Ф.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 2. С. 306.
7. *Лопаткин А.А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. С. 344.
8. *Гершфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Из-во иностр. лит. 1961. С. 929.
9. *Архаров А.М., Беринг Б.П., Калинин И.А. и Серпинский В.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. № 6. С. 1434.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
 ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

УНИВЕРСАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ
 НА МИКРОПОРИСТЫХ АДсорбЕНТАХ

© 2005 г. А. М. Толмачев, М. И. Годовикова

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

E-mail: tolmach@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 06.07.2004 г.

На основании установленной ранее возможности количественного описания концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов бинарных растворов, образующихся в микропорах активных углей или цеолитов при адсорбции индивидуальных газов или паров (адсорбционные комплексы адсорбат – адсорбент – свободные адсорбционные центры) и бинарных жидких растворов неэлектролитов (адсорбционные комплексы двух адсорбатов с адсорбентом), с использованием уравнений модели NRTL строгие термодинамические уравнения, полученные ранее одним из авторов, преобразованы в универсальные уравнения соответствующих изотерм адсорбции.

В соответствии со стехиометрической теорией адсорбции [1–3], развитой ранее в рамках метода полного содержания, равновесие адсорбции индивидуального адсорбтива на микропористых адсорбентах с использованием шкалы мольных долей [4, 5] описывается уравнением:

$$\begin{aligned} \bar{K}_i &= \frac{a_i \bar{\gamma}_i / p_i \gamma_i (1 - k \frac{a_i}{a_{0i}}) \bar{\gamma}_R}{a_{0i}} = \\ &= \bar{x}_i \bar{\gamma}_i / \frac{p_i \gamma_i}{p_{is}} (1 - k \bar{x}_i) \bar{\gamma}_R = K_i \frac{\bar{\gamma}_i}{\bar{\gamma}_R}, \end{aligned} \quad (1)$$

а соответствующая изотерма адсорбции соотношением:

$$a_i = \bar{K}_i a_{0i} \frac{p_i \gamma_i \bar{\gamma}_R}{p_{is} \bar{\gamma}_i} / \left(1 + \bar{K}_i k \frac{p_i \bar{\gamma}_R}{p_{is} \bar{\gamma}_i} \right). \quad (2)$$

При конкурентной вытеснительной адсорбции компонентов бинарного жидкого раствора соответствующие уравнения имеют вид:

$$\bar{K}_{12} = \frac{\bar{x}_1 \bar{\gamma}_1 (x_2 \gamma_2)^{\beta_{12}}}{x_1 \gamma_1 (\bar{x}_2 \bar{\gamma}_2)^{\beta_{12}}} = K_{12} \frac{\bar{\gamma}_1}{\bar{\gamma}_2}^{\beta_{12}}, \quad (3)$$

$$\frac{\bar{x}_1}{(1 - \bar{x}_1)^{\beta_{12}}} = \bar{K}_{12} \frac{x_1 \gamma_1 \bar{\gamma}_2^{\beta_{12}}}{[(1 - x_1) \gamma_2]^{\beta_{12}} \bar{\gamma}_1}. \quad (4)$$

В уравнениях (1)–(4): a_i и a_{0i} (рассчитываются по уравнениям Дубинина–Астахова) – концентрации адсорбата (моль/кг) при равновесном давлении (p_i) и давлении насыщенного пара чистого жидкого адсорбтива (p_{is}); \bar{x}_i , x_i и $\bar{\gamma}_i$, γ_i – мольные доли и коэффициенты активности соответствующего компонента в адсорбированном (адсорбционные комплексы – свободные адсорбционные центры

при адсорбции паров и два типа адсорбционных комплексов при адсорбции бинарных растворов) и объемном растворе; \bar{K}_i , \bar{K}_{12} и K_i , K_{12} – термодинамические константы и коэффициенты равновесия процессов адсорбции паров и взаимного вытеснения компонентов бинарных растворов [1–4]; $\beta_{12} = a_{02}/a_{01}$ – стехиометрический коэффициент взаимного вытеснения компонентов бинарного адсорбированного раствора; k – отношение a_{0i} к величине адсорбции при бесконечно большом давлении, при котором в рамках строгой теории возможно полное заполнение адсорбционных центров адсорбента адсорбатов [1–3]. Поскольку численные значения k близки к единице ($k = 0.995–0.999$), при адсорбции жидких бинарных растворов адсорбированные растворы с хорошим приближением можно рассматривать, как двухкомпонентные [4].

Для описания экспериментальных изотерм уравнениями (2) и (4) необходимо задать вид концентрационных зависимостей соответствующих коэффициентов активности компонентов объемных и адсорбированных растворов. Частные виды таких зависимостей неоднократно обсуждались в литературе. Методы определения коэффициентов активности объемных фаз (пары или бинарные жидкие растворы) хорошо известны, и мы будем считать их известными. Что касается адсорбированных растворов, то как нами было недавно показано [6–8], концентрационные зависимости соответствующих коэффициентов активности независимо от типов взаимодействий адсорбат – адсорбент и адсорбат – адсорбат могут быть количественно описаны трехпараметрическими

Таблица 1. Экспериментальные изотермы адсорбции (a) паров на цеолитах NaX, CaY, активном угле 5A и относительные ошибки их расчета (Δa , %)

C ₂ H ₄ -NaX, 298 K [14]			N ₂ -AУ5A, 144 K [15]			цикло-C ₆ H ₁₂ -CaY, 293 K [16]		
a	p/p_s	Δa	a	p/p_s	Δa	a	p/p_s	Δa
0.58	8.3×10^{-5}	-13.66	1.16	2.6×10^{-5}	0.93	0.58	3.21×10^{-7}	3.51
0.69	0.00012	-5.09	2.00	0.00010	-3.93	0.66	5.10×10^{-7}	2.78
0.83	0.00017	-1.40	2.76	0.00033	4.63	0.70	6.51×10^{-7}	2.94
0.89	0.00019	-1.04	3.46	0.00092	-1.99	0.94	1.97×10^{-6}	-2.97
0.97	0.00024	3.79	3.68	0.00134	3.10	1.11	3.65×10^{-6}	-8.60
1.29	0.00045	6.39	3.78	0.00164	3.67	1.30	6.89×10^{-6}	-8.93
1.31	0.00047	6.82	3.88	0.00203	1.08	1.44	1.06×10^{-5}	-7.88
1.43	0.00057	5.22	4.15	0.00347	-6.67	1.64	1.95×10^{-5}	-0.50
1.54	0.00068	2.34	4.27	0.00544	-9.62	1.81	3.28×10^{-5}	8.09
1.64	0.00082	2.60	4.28	0.00658	5.07	1.92	4.26×10^{-5}	4.91
1.63	0.00083	6.06	4.42	0.00973	-6.61	2.08	6.67×10^{-5}	5.47
1.8	0.00117	8.05	4.46	0.01328	7.47	2.21	1.02×10^{-4}	7.17
1.95	0.00159	9.65	4.52	0.01607	-1.59	2.31	1.42×10^{-4}	7.83
2.31	0.00342	8.58	4.56	0.01981	-0.41	2.42	2.09×10^{-4}	9.69
2.41	0.00438	7.81	4.56	0.02107	5.61	2.50	2.70×10^{-4}	2.69
2.52	0.00596	6.82	4.60	0.02564	1.85	2.61	4.21×10^{-4}	0.37
2.65	0.00827	-6.29	-	-	-	2.73	6.88×10^{-4}	-7.54
2.7	0.01024	-6.58	-	-	-	2.94	0.0021	-15.82
2.76	0.01378	-8.01	-	-	-	3.07	0.0061	1.64
2.81	0.02012	-2.46	-	-	-	3.15	0.0116	3.66

кими уравнениями, вытекающими из модели NRTL (Non Random Two-Liquid) [9]:

$$\ln \bar{\gamma}_i = \bar{x}_j^2 \left[\bar{\tau}_{ji} \frac{\exp(-2\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ji})}{(\bar{x}_i + \bar{x}_j \exp(-\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ji}))^2} + \bar{\tau}_{ij} \frac{\exp(-\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ij})}{(\bar{x}_j + \bar{x}_i \exp(-\bar{\alpha}\bar{\tau}_{ij}))^2} \right] \quad (5)$$

Параметр $\bar{\alpha}$, по мнению авторов [9], связан с координационными числами в модели “локальных составов”, однако, с нашей точки зрения, их следует рассматривать как подгоночные, учитывающие также и энтропийные вклады в значения коэффициентов активности, поскольку в модели не рассматриваются различия в размерах молекул компонентов растворов.

В случае растворов, адсорбированных в микропорах, ближайшее окружение молекул, выбранных в качестве центральных, будет в значительной степени определяться различием в локальных энергиях взаимодействия молекул адсорбатов с адсорбционными центрами адсорбента ($\bar{\epsilon}_{0i}^*$, $\bar{\epsilon}_{0j}^*$) и соответственно [7, 8]:

$$\bar{\tau}_{ij} = (\bar{\epsilon}_{ij} - \bar{\epsilon}_{jj} + \bar{\epsilon}_{0i}^* - \bar{\epsilon}_{0j}^*)/kT, \quad (6)$$

$$\bar{\tau}_{ji} = (\bar{\epsilon}_{ij} - \bar{\epsilon}_{ii} + \bar{\epsilon}_{02}^* - \bar{\epsilon}_{01}^*)/kT.$$

В соответствии с этими результатами, универсальные уравнения изотерм адсорбции паров и компонентов бинарных растворов могут быть представлены в виде:

$$a_i = \bar{K}_i a_{0i} \frac{p_i \gamma_i f_R(\bar{x}_i, \bar{\alpha}, \bar{\tau}_{12}, \bar{\tau}_{21})}{p_{is} f_i(\bar{x}_i, \bar{\alpha}, \bar{\tau}_{12}, \bar{\tau}_{21})} \left/ \left[1 + \bar{K}_i k \frac{p_i f_R(\bar{x}_i, \bar{\alpha}, \bar{\tau}_{12}, \bar{\tau}_{21})}{p_{is} f_i(\bar{x}_i, \bar{\alpha}, \bar{\tau}_{12}, \bar{\tau}_{21})} \right] \right. \quad (7)$$

$$\frac{\bar{x}_i}{(1 - \bar{x}_i)^{\beta_{12}}} = \bar{K}_{12} \frac{x_1 \gamma_1 f_2^{\beta_{12}}(\bar{x}_1, \bar{\alpha}, \bar{\tau}_{12}, \bar{\tau}_{21})}{[(1 - x_1) \gamma_2]^{\beta_{12}} f_1(\bar{x}_1, \bar{\alpha}, \bar{\tau}_{12})} \quad (8)$$

где вид функций f задается уравнением (5) для соответствующего компонента раствора. Для нахождения параметров уравнений (7) и (8) по экспериментальным зависимостям коэффициентов равновесия от состава адсорбированного раствора по уравнениям стехиометрической теории адсорбции (СТА) [1–4] рассчитываются значения термодинамических констант равновесия и “экс-

Таблица 2. Экспериментальные изотермы адсорбции компонентов бинарных жидких растворов на цеолите NaX и активных углях WS TA95 и относительные ошибки их расчета (Δx , %)

<i>n</i> -Ксилол- <i>n</i> -октан–NaX, 338 К [17]			2-Этилгексанол–цикло-С ₆ H ₁₂ -WS, 298 К [18]			<i>n</i> -С ₈ H ₁₈ - <i>n</i> -С ₆ H ₁₄ -ТА95, 293 К [19]		
x_1	\bar{x}_1	Δx	x_1	\bar{x}_1	Δx	x_1	\bar{x}_1	Δx
0.001	0.200	-1.67	0.05	0.232	10.1	0.03	0.092	-1.51
0.001	0.434	-1.29	0.09	0.270	2.1	0.08	0.166	-2.47
0.004	0.632	4.39	0.15	0.271	-1.3	0.17	0.311	1.90
0.005	0.664	5.25	0.25	0.358	-1.4	0.27	0.415	-1.27
0.007	0.706	7.75	0.30	0.386	-2.0	0.30	0.453	-0.43
0.010	0.722	0.80	0.47	0.507	-0.1	0.37	0.523	-1.28
0.014	0.736	-4.71	0.57	0.599	1.3	0.46	0.612	-1.51
0.017	0.765	-0.86	0.73	0.743	0.6	0.51	0.674	-0.74
0.020	0.788	1.86	0.79	0.799	0.2	0.61	0.761	-0.73
0.035	0.829	0.41	0.84	0.841	-0.4	0.67	0.817	0.77
0.058	0.858	-1.25	–	–	–	0.75	0.866	-0.18
0.089	0.901	2.68	–	–	–	0.81	0.908	0.31
0.168	0.923	-0.41	–	–	–	0.88	0.938	-0.21
–	–	–	–	–	–	0.91	0.964	0.51
–	–	–	–	–	–	0.95	0.973	-0.55

риментальные” зависимости коэффициентов активности компонентов адсорбированного раствора от мольной доли первого компонента, а затем при численном решении уравнений (5) находятся параметры модели NRTL. Так, например, при адсорбции индивидуальных паров соответствующие уравнения СТА имеют вид:

$$\ln \gamma_i = -(1 - k\theta_i) \ln K_i(\theta_i) - \int_1^{\theta_i} \ln K_i d\theta_i, \quad (9)$$

$$\ln \gamma_R = k\theta_i \ln K_i(\theta_i) - \int_0^{\theta_i} \ln K_i d\theta_i, \quad (10)$$

$$\ln \bar{K}_i = \int_0^1 \ln K_i d\bar{x}_i. \quad (11)$$

Аналогичные уравнения позволяют осуществлять необходимые расчеты при адсорбции бинарных жидких растворов [2, 4].

Примеры расчетов по описанной выше схеме изотерм адсорбции индивидуальных паров и компонентов бинарных жидких растворов по уравнениям (7) и (8) в сравнении с экспериментальными данными приведены в табл. 1, 2. Из этих данных видно, что универсальные уравнения количественно описывают экспериментальные изотермы во всех рассмотренных системах. При этом параметры уравнений:

$$\bar{K}_i = \exp\left(-\frac{\Delta G_i^\circ}{RT}\right), \quad \bar{K}_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{12}^\circ}{RT}\right), \quad \bar{\tau}_{12}, \quad \bar{\tau}_{21}$$

являются важными термодинамическими и энергетическими характеристиками адсорбционных систем.

Заметим в заключение, что комбинированная обработка экспериментальных изотерм уравнениями теории объемного заполнения микропор [10], универсальными уравнениями (7), (8) и уравнениями, вытекающими из модели Оно–Кондо–Арановича [11–13], позволяет получать достаточно полные и хорошо согласованные термодинамические и структурно-энергетические характеристики соответствующих адсорбционных систем.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32641) и Государственной программой поддержки ведущих научных школ (проект НШ № 1275.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А.М. // Вестн. МГУ. Серия 2. Химия. 1990. Т. 31. № 6. С. 529.
2. Толмачев А.М. // Там же. 1991. Т. 32. № 1. С. 10.
3. Tolmachev A.M. // Langmuir. 1991. № 7. P. 1400.
4. Толмачев А.М., Годовикова М.И. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1504.
5. Годовикова М.И., Годовиков И.А., Толмачев А.М. // Там же. 2003. Т. 77. № 3. С. 536.

6. Толмачев А.М., Годовикова М.И., Егоров Е.Н. // Там же. 2003. Т. 77. № 9. С. 1721.
7. Толмачев А.М., Годовикова М.И. // Там же. 2004. Т. 78. (в печати).
8. Толмачев А.М., Годовикова М.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. В печати.
9. Repon H., Prausnitz J.M. // AIChE Journal. 1968. V. 14. P. 135.
10. Dubinin M.M. // Progress in surface and membrane Sci. N.Y.: Acad. Press., 1975. V. 9. P. 1.
11. Tolmachev A.M., Trubnikov O.I. // Carbon. 2002. V. 40 (9). P. 1401.
12. Толмачев А.М., Годовикова М.И., Егорова Т.С. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 1. С. 110.
13. Толмачев А.М., Бородулина М.В., Крюченкова Н.Г., Кузнецова Т.А. // Там же. 2003. Т. 77. № 6. С. 1075.
14. Беринг Б.П., Серпинский В.В., Суринова С.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 12. С. 2603.
15. Danner R.P., Wenzel L.A. // AICh Journal. 1969. V. 15. № 4. 515.
16. Трубников О.И. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2000.
17. Якубов Э.С. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 2001.
18. Seippel J., Ulbig P., Schulz S. // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. P. 780.
19. Kalies G., Brauer P., Messow U. // J. Coll. and Interface Sci. 1999. V. 214. P. 344.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОДОБИЯ И ЭНЕРГИИ АДсорбЦИИ
ГАЗОВ И ПАРОВ НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА NaX**

© 2005 г. В. П. Колганов*, Н. А. Потолоков**, В. А. Федоров***, А. М. Толмачев****

*Московская сельскохозяйственная академия им. К.А. Тимирязева, Калужский филиал

**ОАО “НИИ материалов электронной техники”, Калуга

***Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

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

E-mail: tolmach@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 06.07.2004 г.

Предложена электростатическая модель для расчета энергии адсорбции веществ, различных по своей электронной структуре, на цеолите типа NaX в области малых заполнений. На ее основе разработан метод расчета коэффициентов подобия характеристических кривых адсорбции.

В последние годы цеолиты все шире применяются при получении особо чистых веществ, где они используются для осушки и очистки газов для микроэлектроники. Для выбора наиболее подходящего сорбента и условий для эффективного разделения смесей необходимы данные об изотермах адсорбции чистых компонентов. Для обработки экспериментальных данных по равновесию адсорбции (изотерм адсорбции) на цеолитах многие авторы [1–4] используют уравнение Дубинина–Астахова:

$$\ln a = \ln a_0 - \left(\frac{RT}{E_0 \beta} \ln \frac{p_s}{p} \right)^3, \quad (1)$$

где a и a_0 – величины адсорбции (моль/кг) при равновесном давлении (p) и давлении насыщенного пара адсорбтива (p_s), E_0 – характеристическая энергия адсорбции. Важным параметром, входящим в это уравнение и позволяющим рассчитывать изотермы различных адсорбтивов по изотерме адсорбции “стандартного” адсорбтива, является коэффициент подобия β [4]. Обычно его определяют на основе экспериментальных данных из соотношения ординат характеристических кривых [4–6]. Коэффициенты подобия можно рассчитать из соотношения парадокс [4] или мольных теплоемкостей [3] рассматриваемого и стандартного веществ. Однако для полярных молекул и молекул, имеющих кратные связи, в случае адсорбции на цеолитах наблюдается существенное расхождение расчетных и опытных величин. Несколько лучшие результаты для расчета коэффициентов подобия молекул с различным распределением электронной плотности могут быть получены при использовании эмпирического уравнения [6], выведенного на основе термодинамических данных.

В работах [7, 8] нами предложен метод расчета энергий адсорбции на основе рассмотрения энергии взаимодействия молекулы адсорбата с элементами структуры цеолита – шестичленным кислородным кольцом, в центре которого находится соответствующий катион (Li, K или Na). Рассмотренный вариант расчета позволяет с достаточным приближением (отклонение вычисленных величин от экспериментальных не превышает 7%) проводить оценку тепловых эффектов адсорбции на цеолитах в области малых заполнений. Цель настоящей работы – развитие разработанного ранее варианта расчета энергий адсорбции и рассмотрение возможности вычисления параметра β с использованием электростатической модели взаимодействия адсорбат – адсорбент для молекул с различными электронными структурами. В предлагаемом методе расчета коэффициент подобия определяется из соотношения молекулярных параметров используемого адсорбтива и стандартного вещества. Полагая, что активными центрами при адсорбции молекул на цеолитах в области малых заполнений являются катионы, коэффициент β согласно потенциальной теории [9] можно представить как

$$\beta = \Phi(r)/\Phi_0(r), \quad (2)$$

где $\Phi(r)$ и $\Phi_0(r)$ – энергии взаимодействия рассматриваемой и стандартной молекул на расстоянии r от центра катиона. Метод расчета потенциальной энергии молекулы адсорбата в поле структуры цеолита основан на следующих положениях и допущениях:

Адсорбция молекул происходит на активных центрах (катионах). Энергия взаимодействия молекул адсорбата со структурой цеолита в области малых заполнений определяется в основном электростатическими силами, т.е. (вследствие высо-

Таблица 1. Параметры молекул (α – поляризуемость, σ – диаметр) и опытные величины теплот адсорбции инертных газов в области малых заполнений для цеолита типа NaX

Адсорбат	$\alpha \times 10^{30}$, м ³ [19]	$\sigma \times 10^{10}$, м		$\Delta \bar{H}_3$, кДж/моль
		[13]	[14]	
Ar	1.63	3.76	3.40	13.0 [20]
Kr	2.43	4.02	3.60	18.4 [21]
Xe	4.01	4.48	3.96	23.4 [22]

ких величин напряженности электрического поля вблизи катионов [10, 11], являющихся центрами адсорбции) поляризационным взаимодействием. На сильную поляризацию молекул указывают и современные спектроскопические данные. Молекулы с асимметричным распределением электронной плотности в адсорбированном состоянии находятся в положении, отвечающем минимуму потенциальной энергии, т.е. квадруполь или диполь определенным образом ориентирован в электрическом поле структуры цеолита. В расчетах не принимается во внимание потенциал отталкивания.

Исходя из условия минимума потенциальной энергии молекулы в адсорбированном состоянии, энергия взаимодействия молекулы адсорбата со структурой цеолита в нашем приближении будет выражаться уравнением, полученным на основании данных [12]:

$$\Phi, \text{ Дж} = 0.556 \times 10^{-10} \alpha_A E_p^2 + Q_{\text{кв.А}} E_p / 2r + \mu_A E_p, \quad (3)$$

где α_A – поляризуемость молекулы адсорбата, м³; E_p – результирующая напряженность электрического поля в точке нахождения молекулы адсорбата, В/м; $Q_{\text{кв.А}}$ – квадрупольный момент молекулы, Кл м²; r – расстояние между центрами молекул адсорбата и катиона, м; μ_A – дипольный момент молекулы адсорбата, Кл м.

Члены, входящие в уравнение (3), представляют соответственно энергию поляризационного, квадрупольного и дипольного взаимодействий. Теплота адсорбции, отнесенная к одному молю адсорбированного вещества (кДж/моль), может быть вычислена следующим образом:

$$\Delta \bar{H}_p = N_A \Phi \times 10^{-3}, \quad (4)$$

где N_A – число Авогадро, моль⁻¹.

При расчете энергии адсорбции предельных углеводородов CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂, C₆H₁₄ на цеолите принималось во внимание только поляризационное взаимодействие; для молекул C₂H₂, C₂H₄, H₂, O₂, N₂, CO₂ учитывалось как поляризационное, так и квадрупольное взаимодействие, для молекул CO, C₃H₆ – поляризационное, квадрупольное и дипольное взаимодействия, а для молекул

AsH₃, PH₃, NH₃, H₂S, H₂O – поляризационное и дипольное.

Величиной, определяющей в существенной степени энергию взаимодействия в области малых заполнений, является результирующая напряженность электрического поля, создаваемая элементами структуры цеолита в точке нахождения молекулы адсорбата. Ее можно определить на основе опытных данных по теплотам адсорбции инертных газов при допущении, что основной вклад в энергию ее взаимодействия с цеолитом будет вноситься поляризационной составляющей (первый член уравнения (3)). В этом случае величина E_p равна

$$E_p = 5.46 \times 10^{-6} (\Delta \bar{H}_3 / \alpha)^{1/2}, \quad (5)$$

где $\Delta \bar{H}_3$ – экспериментальное значение теплоты адсорбции молекулы инертного газа для области малых заполнений, кДж/моль. При этом было найдено, что напряженность поля в местах нахождения молекулы инертного газа уменьшается прямо пропорционально их расстоянию от центра катиона:

$$E_p = 3.06 \times 10^{10} - 0.50 \times 10^{20} r. \quad (6)$$

Данные, необходимые для расчета результирующей напряженности в местах адсорбции молекул инертных газов, приведены в табл. 1. Следует отметить, что для определения зависимости E_p от r в случае адсорбции Ar, Kr и Xe мы пользовались величинами ван-дер-ваальсовых диаметров молекул адсорбата и ван-дер-ваальсовым радиусом катиона натрия (1.175×10^{-10} м [13]). При расчете энергий адсорбции исследуемых молекул мы полагали, что они адсорбируются в местах, в которых зависимость E_p от r такая же, как и для инертных газов, т.е. определяется уравнением (5). При этом расстояние между центрами молекул адсорбата и катиона определяется как

$$r = \sigma / 2 + r_{\text{кт}}, \quad (7)$$

где σ – диаметр исследуемой молекулы, м; $r_{\text{кт}}$ – радиус катиона, м. Диаметр молекулы CH₄, обладающей сферической симметрией, определяли из данных о потенциале Букингема [12]. Его величина близка к значению ван-дер-ваальсового диаметра. Размеры асимметричных неполярных молекул, не имеющих кратных связей, находили из данных о потенциале Корнера [12]. Они находятся в хорошем соответствии с данными Полинга [14], а также с так называемыми кинетическими диаметрами [15], обуславливающими возможность проникновения различных газов и паров через входные окна цеолита. Для асимметричных неполярных молекул (N₂, H₂, O₂, CO, C₂H₂, C₃H₆) мы пользовались величинами r_{min} , определенными из потенциала Леннард-Джонса [14]. Для двухатомных молекул величина r_{min} определяется

Таблица 2. Параметры молекул, расчетные ($\Delta\bar{H}_p$, $\Delta\bar{H}_p^*$) и опытные ($\Delta\bar{H}_s$) значения теплоты адсорбции (кДж/моль) газов и паров на цеолите NaX для области малых заполнений

Адсорбтив	$\sigma \times 10^{10}$, м	$\sigma_k \times 10^8$, м [14]	$\alpha \times 10^{30}$, м ³ [10]	$Q_{\text{кв.}} \times 10^{40}$, Кл м ² [13, 16]	$\mu \times 10^{30}$, Кл м [10]	$\Delta\bar{H}_p$	$\Delta\bar{H}_p^*$	$\Delta\bar{H}_s$
CH ₄	4.21	3.8	2.6	–	–	17.6	16.9	17.6 [23] 18.0 [13]
C ₂ H ₆	4.5	–	4.5	–	–	27.4	29.3	25.9 [13]
C ₃ H ₈	4.9	4.3	6.3	–	–	32.8	32.7	32.6 [15] 33.5 [24]
C ₄ H ₁₀	4.9	4.3	8.2	–	–	42.7	42.6	41.0 [24]
C ₅ H ₁₂	4.9	–	10.0	–	–	52.1	–	51.9 [13]
C ₆ H ₁₄	4.9	–	11.9	–	–	62.0	–	61.5 [13]
C ₂ H ₂	3.7	3.3	3.9	23.0	–	66.7	69.1	–
C ₂ H ₄	4.4	–	4.2	10.7	–	39.6	–	38.5 [13]
C ₃ H ₆	5.0	4.5	6.7	2.0	1.17	44.2	42.0	46.0 [15]
N ₂	4.09	3.64	1.74	5.3	–	19.5	19.8	18.7 [23] 21.8 [13]
H ₂	3.24	2.89	0.79	2.0	–	11.4	11.2	–
O ₂	4.02	3.46	1.57	3.3	–	15.9	16.4	13.8 [23]
CO	4.25	3.76	2.0	7.0	0.37	25.5	26.1	23.6 [23]
CO ₂	3.70	3.3	2.9	13.7	–	42.0	43.3	46.0 [25]
AsH ₃	4.23	–	4.9	–	0.60	38.9	–	40.2 [26]
PH ₃	4.16	–	4.4	–	1.93	46.9	–	43.9 [26]
H ₂ S	3.49	–	3.6	–	3.10	60.7	–	–
NH ₃	3.15	–	2.4	–	4.87	72.2	–	66.9 [27]
H ₂ O	2.52	–	1.49	–	6.13	84.0	–	95.0 [27]

ван-дер-ваальсовым радиусом и учитывает все ориентации молекул. Для молекул CO₂ и C₂H₄ значения r_{min} определяли по формуле [14]: $r_{\text{min}} = 1.12\sigma_k$, где σ_k – кинетический диаметр, рассчитанный по диаметру минимального равновесного сечения. Для полярных молекул (диполей) (H₂O, H₂S, NH₃, AsH₃ и PH₃) использовали диаметры, определенные из потенциала Штокмайера [16, 17].

Результаты расчетов величин $\Delta\bar{H}_p$, представленные табл. 2, указывают на удовлетворительное соответствие вычисленных значений энергий адсорбции с опытными величинами. Для большинства случаев отклонение вычисленных значений не превышает 5%. Следует отметить, что для расчета энергии адсорбции неполярных и слабополярных веществ можно использовать значения кинетических диаметров молекул адсорбата. При этом форма зависимости E_p от r сохраняется, изменяются лишь численные значения коэффициентов:

$$E_p = 3.24 \times 10^{10} - 0.60 \times 10^{20}r. \quad (8)$$

Результаты расчетов энергии адсорбции $\Delta\bar{H}_p^*$ с использованием кинетических диаметров молекул

также указывают на удовлетворительное соответствие вычисленных значений энергий адсорбции с опытными величинами (см. табл. 2).

Что касается коэффициентов подобия, то если в качестве стандартной молекулы использовать азот, уравнение (2) с учетом выражения (3) будет иметь следующий вид:

$$\beta = \frac{1.11E_p r \alpha_A + Q_{\text{кв.А}} + 2\mu_A r}{1.11E_p r \alpha_{N_2} + Q_{\text{кв.}N_2}}. \quad (9)$$

Подставляя значения α_{N_2} и $Q_{\text{кв.}N_2}$ в уравнение (9) и принимая среднее значение E_p в исследуемом интервале r равным 4.60 В, получаем простое по форме уравнение для расчета коэффициента β для молекул, имеющих как квадрупольный, так и дипольный момент:

$$\beta = 0.359 \times 10^{30} \alpha_A + 0.070 \times 10^{40} Q_{\text{кв.А}} + 0.140 \times 10^{40} \mu_A r. \quad (10)$$

Таблица 3. Коэффициенты подобия (β) газов и паров при адсорбции на цеолите NaX

Адсорбат	Расчет уравнениям			Опыт
	(10)	(11)–(14)	(15)	
N ₂	1.00	1.00	1.00	–
Ar	0.59	0.59	–	0.60
CH ₄	0.94	0.93	0.91	0.91
C ₂ H ₆	1.61	1.60	1.60	1.68
C ₃ H ₈	2.26	2.26	2.30	2.27
C ₄ H ₁₀	2.94	2.94	2.99	2.90
C ₅ H ₁₂	3.58	3.59	3.76	3.37
C ₆ H ₁₄	4.26	4.27	4.51	4.03
C ₂ H ₂	3.02	3.02	2.86	3.08
C ₂ H ₄	2.26	2.26	2.31	2.26
C ₃ H ₆	3.14	3.15	3.14	3.31
O ₂	0.80	0.80	0.79	0.78
CO	1.38	1.38	1.37	1.30
CO ₂	1.89	1.89	1.86	2.31
H ₂ S	2.56	2.58	2.43	2.35
H ₂ O	2.68	2.63	2.70	2.53

Таблица 4. Коэффициенты разделения при адсорбции бинарных смесей веществ на цеолите NaX

Система	Коэффициент разделения	
	расчет	опыт
H ₂ S–n-C ₄ H ₁₀	2.43	2.36
C ₂ H ₄ –CO ₂	3.5	3.6
CO–C ₂ H ₄	42	40
C ₂ H ₆ –C ₂ H ₄	14.5	12.7
CO ₂ –H ₂ S	10.4	7–9
C ₃ H ₈ –C ₃ H ₆	13.0	17.0
C ₂ H ₄ –C ₃ H ₆	13.0	13.0
O ₂ –N ₂	5.3	4.9
C ₂ H ₄ –C ₂ H ₂	9.0	13.2
C ₆ H ₁₄ –C ₇ H ₁₆	2.48	2.33

В частных случаях уравнение преобразуется к следующим видам:

а) для неполярных молекул, не имеющих кратных связей:

$$\beta = 0.359 \times 10^{30} \alpha_A, \quad (11)$$

б) для полярных молекул, имеющих кратные связи:

$$\beta = 0.359 \times 10^{30} \alpha_A + 0.070 \times 10^{40} Q_{\text{кв.А}}, \quad (12)$$

в) для полярных молекул, не имеющих кратных связей:

$$\beta = (0.359 \alpha_A + 0.140 \mu_A r) \times 10^{30}. \quad (13)$$

При использовании значений кинетических диаметров молекул адсорбата в расчетах энергий адсорбции средняя величина E_p в исследуемом интервале r равна 4.3 В. С учетом этого уравнение (7) будет иметь следующий вид:

$$\beta = 0.353 \times 10^{30} \alpha_A + 0.241 \times 10^{40} Q_{\text{кв.А}} + 0.482 \times 10^{30} \mu_A r. \quad (14)$$

В отсутствие данных о поляризуемости молекул их значения могут быть рассчитаны по уравнению, предложенному нами в работе [8]. Поляризационную компоненту β_p в этом случае можно выразить через паракоры рассматриваемого (Π) и стандартного (Π_{N_2}) вещества. Расчетное уравнение будет иметь вид:

$$\beta_p = 0.359 \times 10^{30} \alpha_{N_2} \frac{E_{N_2} \Pi}{E \Pi_{N_2}}, \quad (15)$$

где E_{N_2} и E – потенциалы ионизации молекулы азота и адсорбтива, эВ [12]; Паракоры для стандартной и исследуемой молекул рассчитывались по методу Мак-Гоуэна с использованием инкрементов, приведенных в работе [16]. С учетом выражения (15) уравнение (10) принимает следующий вид:

$$\beta = 0.359 \times 10^{30} \alpha_{N_2} \frac{E_{N_2} \Pi}{E \Pi_{N_2}} + 0.070 \times 10^{40} Q_{\text{кв.А}} + 0.140 \times 10^{30} \mu r. \quad (16)$$

Значения β , рассчитанные по уравнениям (9)–(14) и (16), представлены в табл. 3, в которой также приведены опытные значения из работ [6, 18]. Из данных табл. 3 видно, что предложенный метод расчета коэффициентов подобия удовлетворительно согласуется с опытными данными как для полярных молекул, так и для молекул, имеющих кратные связи. При этом результаты более точных расчетов по уравнению (9) мало отличаются от расчетов по приближенным уравнениям (10)–(14). Коэффициенты подобия могут быть использованы не только для расчета изотерм адсорбции различных адсорбатов, но и для оценки коэффициентов разделения при адсорбции газовых смесей на цеолитах по уравнению [15]:

$$\lg K_p = -0.23 + 4.76(1 - \varphi), \quad (17)$$

где $\varphi = \beta_1/\beta_2$ – отношение коэффициентов подобия хуже и лучше сорбирующихся компонентов.

Результаты расчетов, представленные в табл. 4, указывают на удовлетворительное соответствие

вычисленных значений коэффициентов разделения с усредненными опытными величинами. Поскольку результаты расчетов по уравнению (17) не претендуют на высокую точность, оно может быть использовано в технологических расчетах для количественной оценки избирательности, если отсутствуют данные по равновесию адсорбции соответствующей смеси газов или паров.

Приведенные данные показывают, что предложенная модель электростатического взаимодействия молекулы адсорбата с цеолитами позволяет достаточно надежно оценивать величину энергии адсорбции молекул различного электронного строения, а также коэффициент подобия уравнения Дубинина–Астахова и на этой основе априорно вычислять изотермы адсорбции для большего числа адсорбтивов по изотерме адсорбции азота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубинин М.М., Жукова З.А., Кельцев Н.В. // Синтетические цеолиты. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 7.
2. Loughlin K.F., Ruthven D.N.J. // Colloid Interface Sci. 1972. V. 39. P. 331.
3. Радушкевич В.П. // Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.; Л.: Наука, 1965. С. 25.
4. Dubinin M.M. // Chem. Phys. Carbon. 1966. V. 2. P. 51.
5. Комаров В.С. // Адсорбенты, их свойства. Минск: Наука и техника, 1977. 248 с.
6. Белоусова М.Е., Толмачев А.М. // Журн. физ. химии 1987. Т. 60. С. 175.
7. Колганов В.П., Потолоков Н.А., Гринберг Е.Е., Ефремов А.А. // Тр. ВНИИ "ИРЕА". М.: ИРЕА, 1984. Вып. 46. С. 85.
8. Потолоков Н.А., Колганов В.П., Ефремов А.А., Гринберг Е.Е. // Там же. 1984. Вып. 46. С. 91.
9. Брунауер С. // Адсорбция газов и паров. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 849 с.
10. Астахов В.А., Дубинин М.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. Т.17. С. 156.
11. Dempsey E. // Molecular Sieves. L.: Soc. Chem. Industry, 1968. 293 p.
12. Гирифельдер Дж., Кэртис Ч., Бэрд Р. // Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
13. Бакаев В.А. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. № 4. С. 861.
14. Брек Д. // Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
15. Кельцев Н.В. // Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 591 с.
16. Викторов М.М. // Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. Л.: Химия, 1977. 156 с.
17. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. // Физико – химические свойства молекулярных неорганических соединений. Л.: Химия, 1987. 192 с.
18. Кельцев Н.В. // Дис. ... докт. техн. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1967.
19. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.; Л.: Химия, 1971. Т.1. 1079 с.
20. Киселев А.В. // Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.; Л.: Химия, 1965. С. 13.
21. Босачек В. // Там же. С. 103.
22. Каплан Н.Г. // Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.; Л.: Наука, 1982. 312 с.
23. Neddenriep R.J.J. // Colloid Interface Sci. 1968. V. 28. P. 293.
24. Андроникашвили Т.Г., Цицишвили Г.В., Сабелашвили Ш.Д. и др. Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.; Л.: Наука, 1965. 179.
25. Авгуль Н.Н., Аристов Б.Г., Киселев А.В. и др. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. С. 2678.
26. Девярых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. 208 с.
27. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Курдюкова Л.Я. и др. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. С. 188.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 544.723.3:544.726;544.362.032.732;664.002:667.27

**ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА КИСЛОТНО-СПИРТОВОЙ
СИНЕРГИЗМ ДЕСОРБЦИИ АНТОЦИАНОВ ИЗ СУЛЬФОКАТИОНИТА**

© 2005 г. А. В. Баерле*, В. Л. Гуцану**, А. В. Макарь*, И. Г. Рошка*

*Технический университет Молдовы, Кишинев

**Молдавский государственный университет, Кишинев

E-mail: abaerle2003@mail.ru

Поступила в редакцию 28.06.2004 г.

Исследовано влияние различных факторов на процессы десорбции антоцианов из сульфокатионита и проведена оптимизация процесса. Обнаружена стабилизирующая роль этанола по отношению к находящимся в фазе катионита антоцианам. Выявлен яркий кислотно-спиртовой синергизм процесса десорбции, причина которого заключается в том, что наряду с ионным обменом, в твердой фазе происходит разрушение ассоциатов антоцианов под действием молекул этилового спирта.

Антоцианы находят все более широкое применение в качестве природных красителей и биологически активных добавок [1]. Как правило, в пищевой промышленности используются смеси различных природных и модифицированных антоцианов. Однако при исследовании биологической активности необходимо наличие препаратов индивидуальных веществ. Процесс получения отдельных антоцианов является весьма сложным, так как экстракты растительного сырья содержат множество близких к антоцианам по строению флавоноидов и других фенольных и сахаристых веществ, для разделения которых применяются различные методы [2]. Для отделения антоцианов от других полифенолов целесообразно использовать сульфокатиониты, так как в кислой среде антоцианы существуют в виде катионов флавилия. При этом следует учесть, что при значениях pH < 1 эстерифицированные антоцианы легко гидролизуются с образованием агликонов [3].

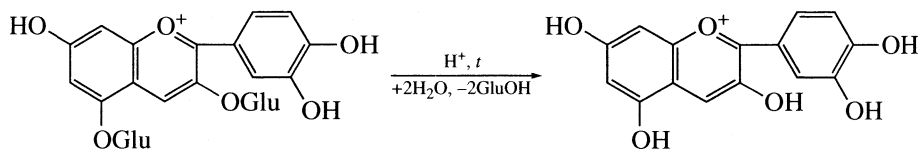
В настоящей работе обсуждаются результаты исследования влияния различных факторов на де-

сорбцию антоцианов из фазы сульфокатионита после их сорбции из экстракта. Использовался метод математического планирования эксперимента и оптимизации движением по градиенту [4], который был успешно применен в предыдущих работах [5, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение антоцианов осуществляли спектрофотометрически при $\lambda = 540$ [3]. В качестве стандарта для построения калибровочного графика использовали хлорид цианидина, перекристаллизованный из HCl 4 M [5].

Из 300 г свежемороженых раздавленных спелых плодов черноплодной рябины был получен экстракт, содержащий 1410 мг/л антоцианов, 20 об. % этанола, 0.5% HCl и различные примеси. Как известно, основным антоцианом черноплодной рябины является 3,5-дигликозид цианидина [7], который при нагревании в кислой среде гидролизуется до нерастворимого в воде цианидина (агликона) с отщеплением двух остатков глюкозы:



В системе также не исключено наличие водорастворимых 3-моно- и 5-моноголикозидов цианидина [3]. Поскольку экстрагирование велось в достаточно кислой среде, экстракт, помимо природного дигликозида, содержал незначительное количество цианидина. Чтобы удалить агликон и коллоидные взвеси, охлажденный до 0°C экстракт центрифугировали в течение 10 мин при скорости

5000 об/мин. Предварительно приготовили две фракции очищенного от следов металлов сульфокатионита Amberlite-IRG-130-N(H). Средний радиус зерен этих фракций составил 0.18 и 0.36 мм. Навески по 12 г каждой пробы внесли в отдельные порции по 500 мл экстракта. Сорбцию вели при температуре ~20°C и периодическом встряхивании в течение трех сут, до установления сорбции-

Таблица 1. Исследуемые факторы и их интервалы варьирования

Код	Факторы	A (-)	B (+)
X ₁	v	0.40	0.60
X ₂	c ₁	40	60
X ₃	c ₂	1.00	1.50
X ₄ = X ₁ X ₂ X ₃	r	0.18	0.36
X ₅ = X ₁ X ₃	t	40	60

Обозначения: v – скорость фильтрации, см³/мин; c₁ – концентрация этанола, об. %; c₂ – концентрация HCl, мас. %; r – радиус гранул катионита, мм; t – температура, °C; A – нижний уровень, B – верхний уровень.

онного равновесия. Катионит отделяли от экстракта, промывали дистиллированной водой и абсолютным спиртом, затем сушили на воздухе. Содержание антоцианов в катионите, определенное по разности их концентраций в исходном и равновесном растворе, составило 35.4 мг/г для крупной и 35.6 мг/г для мелкой фракции. Опыты по десорбции осуществляли с использованием термостатируемой колонки диаметром 0.5 см. В колонку вносилась навеска антоциан-содержащего катионита массой 0.500 г. Через колонку пропусклось 50 мл элюэнта, а на выходе из нее определяли суммарное содержание антоцианов, а также количество водорастворимых антоцианидинов и агликона, экстрагируя агликон из разбавленного водного раствора смесью изопентанол : гептан (85 : 15) [8]. Эксперимент осуществляли согласно матрице планирования типа ДФЭ⁷⁻² [4] (табл. 1).

Измерялись и рассчитывались следующие отклики системы:

Y₁ – степень десорбции всех антоцианов из катионита, %; Y₂ – общее количество десорбированных антоцианов, мг/г; Y₃ – количество десорбированных гликозидов, мг/г; Y₄ – количество десорбированного агликона, мг/г; Y₅ – степень гидролиза гликозидов до агликона, %; Y₆ – общая концент-

рация антоцианов в максимуме кривой элюирования; Y₇ – концентрация гликозидов в максимуме кривой элюирования, мг/мл; Y₈ – концентрация агликона в максимуме кривой элюирования, мг/мл. Приводимые результаты представляют средние значения из двух параллельных определений (табл. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По полученным результатам рассчитаны коэффициенты регрессионных уравнений.

$$Y_1 = 63.76 + 0.77X_1 + 1.35X_2 + 1.20X_3 - 6.69X_4 + 10.79X_5 - 0.48X_1X_2 + 2.28X_2X_3, \quad (1)$$

$$b_{\text{крит}} = 1.07;$$

$$Y_2 = 23.641 + 0.272X_1 + 0.468X_2 + 0.426X_3 - 2.439X_4 + 3.831X_5 - 0.173X_1X_2 + 0.809X_2X_3, \quad (2)$$

$$b_{\text{крит}} = 0.380;$$

$$Y_3 = 16.440 + 1.752X_1 + 0.035X_2 + 0.544X_3 - 1.885X_4 + 2.427X_5 - 0.137X_1X_2 + 0.589X_2X_3, \quad (3)$$

$$b_{\text{крит}} = 0.462;$$

$$Y_4 = 6.201 - 1.480X_1 + 0.433X_2 - 0.118X_3 - 0.554X_4 + 1.403X_5 - 0.310X_1X_2 + 0.219X_2X_3, \quad (4)$$

$$b_{\text{крит}} = 0.192;$$

$$Y_5 = 27.19 - 6.94X_1 + 1.44X_2 - 0.02X_3 + 0.47X_4 + 1.91X_5 - 1.01X_1X_2 - 0.59X_2X_3, \quad (5)$$

$$b_{\text{крит}} = 0.94;$$

$$Y_6 = 1.956 + 0.102X_1 + 0.492X_2 + 0.281X_3 - 0.137X_4 + 0.506X_5 - 0.054X_1X_2 + 0.104X_2X_3, \quad (6)$$

$$b_{\text{крит}} = 0.033;$$

$$Y_7 = 1.633 + 0.065X_1 + 0.379X_2 + 0.225X_3 - 0.176X_4 + 0.391X_5 - 0.070X_1X_2 + 0.104X_2X_3, \quad (7)$$

$$b_{\text{крит}} = 0.077;$$

Таблица 2. Матрица планирования эксперимента и средние результаты определений

Опыт	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₁ X ₂	X ₂ X ₃	⟨Y ₁ ⟩	⟨Y ₂ ⟩	⟨Y ₃ ⟩	⟨Y ₄ ⟩	⟨Y ₅ ⟩	⟨Y ₆ ⟩	⟨Y ₇ ⟩	⟨Y ₈ ⟩
1	+	+	+	+	+	+	+	72.98	25.835	20.041	5.794	22.45	3.250	2.551	0.699
2	+	+	-	-	-	+	-	57.81	20.581	16.688	3.893	18.91	1.741	1.463	0.278
3	+	-	+	-	+	-	-	80.07	28.505	22.287	6.218	21.83	2.442	2.076	0.366
4	+	-	-	+	-	-	+	47.27	16.731	13.753	2.978	17.81	0.800	0.700	0.100
5	-	+	+	-	-	-	+	64.19	22.852	15.176	7.676	33.60	2.417	2.132	0.285
6	-	+	-	+	+	-	-	65.44	23.116	13.994	9.172	39.59	2.384	1.903	0.481
7	-	-	+	+	-	+	-	42.59	15.077	10.433	4.644	30.81	0.842	0.672	0.170
8	-	-	-	-	+	+	+	79.72	28.380	19.148	9.232	32.56	1.773	1.566	0.207

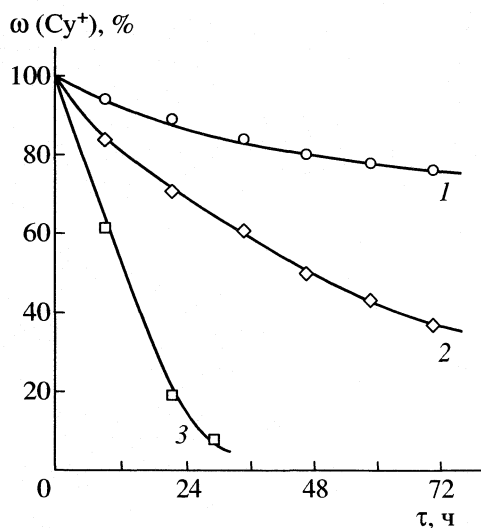


Рис. 1. Кинетические кривые разложения цианидина в 90 (1), 60 (2) и 10%-ном (3) этаноле.

$$Y_8 = 0.323 + 0.037X_1 + 0.113X_2 + 0.056X_3 + 0.039X_4 + 0.115X_5 + 0.016X_1X_2 + 0.000X_2X_3, \quad (8)$$

$$b_{\text{крит}} = 0.051.$$

Критерий значимости $b_{\text{крит}}$ рассчитывали, исходя из уровня значимости 5% для числа степеней свободы $f = 7$ [4].

Влияние исследуемых факторов на степень десорбции всех антоцианов (1) и количество десорбированных антоцианов (2) одинаково. Скорость элюирования практически не отражается на этих откликах системы. Учитывая также, что сильное отрицательное влияние на десорбцию оказывает увеличение размера зерен катионита (X_4), следует отметить, что кинетику процесса определяет внутренняя диффузия антоцианов в полимере. Наиболее сильное положительное влияние на десорбцию антоцианов оказывает повышение температуры (X_5). Увеличение концентрации этанола в элюэнте незначительно отражается на десорбции гликозидов (3), но приводит к обогащению элюата агликоном (4). Такое влияние этанола можно объяснить лучшей растворимостью агликона в органических растворителях. Кроме того, известно, что вода способствует превращению антоцианов в халконы [3]. Поэтому присутствие органического растворителя должно снижать активность воды, способствуя стабилизации антоцианов [9]. Чтобы проверить это предположение, провели дополнительные исследования зависимости степени превращения цианидина в растворе (1 мг/мл цианидина, 2% лимонной кислоты) при 60°C во времени в зависимости от концентрации этанола (рис. 1).

Экспериментальные данные убедительно показывают, что увеличение концентрации этанола

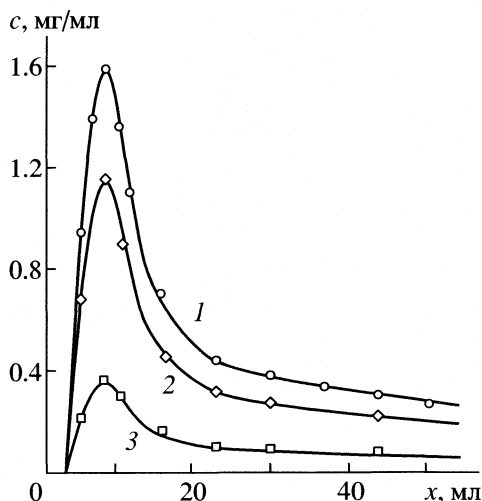
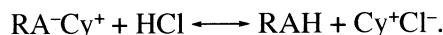


Рис. 2. Типичные кривые элюирования; 1 – всех антоцианов, 2 – водорастворимых гликозидов, 3 – агликона.

в растворе существенно стабилизирует цианидин. Неожиданно малым оказалось влияние концентрации кислоты на десорбцию антоцианов (X_3), хотя увеличение концентрации H^+ в растворе должно было быть решающим, так как делает возможным ионный обмен. Этот факт, наряду с формой кривых элюирования, указывает на то, что антоцианы удерживаются не только электростатическими силами, то есть их десорбция не является чисто ионообменным процессом (рис. 2).

Влияние смешанного фактора X_2X_3 значительно больше, чем каждого из отдельных факторов (1)–(3). Более того, под действием этанола или раствора кислоты в отдельности, десорбция антоцианов из фазы катионита практически не происходит. Эти факты говорят о наличии синергетического эффекта. Для подтверждения синергетического взаимодействия этанола и кислоты провели следующие исследования. Навески по 0.1 г цианидинсодержащего катионита контактировали с 10 см³ исследуемого раствора в течение 30 мин при периодическом встряхивании, после чего определяли количество десорбированного цианидина (рис. 3).

Полученные результаты показывают, что кислотно-спиртовой синергизм проявляется при концентрациях этанола >40% и особо заметен при 60–90% этанола и 0.4 М HCl. Проявление синергизма можно объяснить следующим образом. При добавлении кислоты к цианидинсодержащему катиониту $\{RA-Cy^+\}$ протекает ионный обмен



Однако хлорид цианидина остается в фазе катионита, практически не десорбируясь. Это подтверждается следующим опытом. В 20 мл раствора с фиксированным значением pH при интенсив-

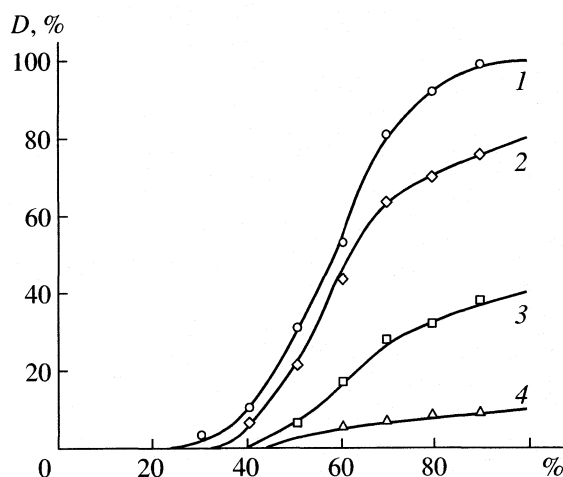


Рис. 3. Зависимости степени десорбции цианидина от концентрации этилового спирта при концентрации HCl: 0.4 (1), 0.1 (2), 0.01 (3), 0.001 М (4).

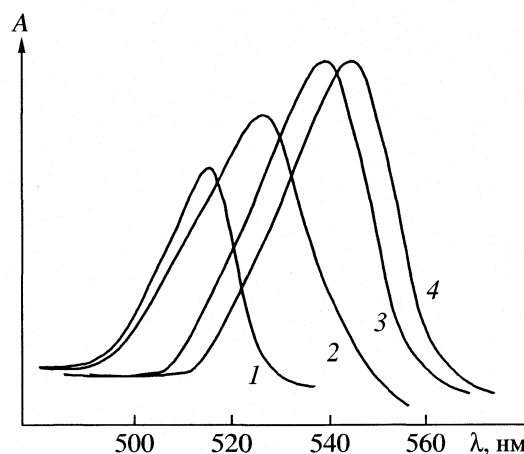


Рис. 4. Электронные спектры поглощения растворов цианидина (1 мг/л) при различных концентрациях этанола; 1 – 5% ($\lambda = 515$ нм), 2 – 20% ($\lambda = 525$ нм), 3 – 40% ($\lambda = 538$ нм), 4 – 60–90% ($\lambda = 546$ нм).

ном перемешивании вносится навеска 0.4000 г цианидинсодержащего катионита. Наблюдается постепенное увеличение pH системы. Равновесие устанавливается через 3–4 мин. Увеличение pH подтверждает факт обмена и позволяет рассчитать ожидаемую концентрацию хлорида цианидина в растворе, равную изменению концентрации H^+ . Экспериментально определяемая же концентрация цианидина составляет менее 10^{-3} от ожидаемой, что убедительно доказывает факт задерживания десорбированных антоцианов в фазе катионита (табл. 3).

Мы предположили, что молекулы антоцианов заблокированы в трехмерной структуре полимера из-за образования ассоциатов. Действительно, в ИК-спектре (Specord-M80) цианидинсодержащего катионита, высушенного при $40^\circ C$ в течение недели, наблюдаются полосы, отсутствующие в спектрах кристаллического цианидина и катионита в Н-форме, которые можно отнести к межмолекулярным водородным связям [10]. Разрушение водородных связей под действием спирта подтверждается электронными спектрами водно-спиртовых растворов цианидина. С увеличением концентрации спирта максимум поглощения постепенно растет и смещается в сторону длинных волн, стабилизируясь при достижении концентрации этанола 60% (рис. 4).

Повышение температуры и концентрации кислоты оказывают положительное влияние на десорбцию водорастворимых форм антоцианов и агликона (3), (4). Влияние скорости элюирования положительно для гликозидов (3) и отрицательно для агликона (4). Это объясняется тем, что чем быстрее процесс элюирования, тем меньше гликозидов подвергаются гидролизу. Наряду с уменьшением скорости элюирования гидролизу способст-

вует увеличение температуры (5) при низком влиянии HCl.

Анализ коэффициентов уравнений (6) и (7) показывает, что увеличение концентраций этанола, кислоты, а также увеличение температуры положительно влияют на концентрацию антоцианов в максимуме кривой элюирования. Также положительно влияние смешанного фактора X_2X_3 . В то же время соответствующие коэффициенты уравнения (8) существенно меньше. Это еще раз подтверждает тот факт, что накопление цианидина в элюате обусловлено продолжительным внутрифазным гидролизом.

Полученные уравнения регрессии позволяют произвести оптимизацию каждого из выходных параметров. Однако расчет шагов крутого восхождения показывает, что для выявления целостной картины десорбции необходимо оптимизировать лишь степень десорбции всех форм антоцианов (Y_1, Y_2), и их содержание в максимуме кривой элюирования (Y_6). Шаги крутого восхождения по уравнениям (1), (2) и (6) были выбраны с учетом коэффициентов уравнений (3) и (7) соответственно, чтобы максимально повысить выход водорастворимых антоцианов. Наряду с оптимизируемы-

Таблица 3. Расчетная и экспериментальная десорбция цианидина (Cy^+) в подкисленных водных растворах

pH_0	$pH_{равн}$	$\Delta[H^+]$, моль/л	$c(Cy^+)_{расч}$, мг/л	$c(Cy^+)_{эксп}$, мг/л
3.00	3.16	0.00031	100.0	0.0
2.75	2.95	0.00066	212.9	0.1
2.50	2.75	0.00148	477.3	0.3
2.25	2.58	0.00299	964.3	0.6

Таблица 4. Значения факторов варьирования и результаты оптимизации

Код		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6	Y_7	Y_8
Y_1	Шаг	+0.04	+1	+0.03	–	+5								
	11'	0.62	53	1.34	0.18	65	80.38	28.614	18.705	9.909	34.63	2.755	2.223	0.532
	12'	0.66	54	1.37	0.18	70	96.85	34.478	21.057	13.421	38.93	4.004	3.210	0.793
	13'	–0.70	55	1.40	0.18	75	83.04	29.563	18.559	11.004	37.22	4.118	3.270	0.848
	14'	0.74	56	1.43	0.18	75	79.58	28.330	17.339	10.991	38.79	4.097	3.262	0.835
Y_6	Шаг	+0.01	+5	+0.07	–	+5								
	11"	0.53	65	1.46	0.18	65	87.92	31.301	20.256	11.045	35.29	3.413	2.798	0.615
	12"	0.54	70	1.53	0.18	70	95.75	34.088	19.831	14.257	41.82	4.732	3.771	0.961
	13"	0.55	75	1.60	0.18	75	96.00	34.176	19.713	14.463	42.32	6.916	5.471	1.445
	14"	0.56	80	1.67	0.18	75	95.85	34.121	19.303	14.818	43.43	6.879	5.407	1.472
Y_5	Шаг	+0.20	0	0	–	–5								
	13'''	1.40	50	1.25	0.18	25	12.11	4.311	3.608	0.703	16.31	0.045	–	–
	14'''	1.60	50	1.25	0.18	20	8.57	3.051	2.615	0.437	14.32	0.039	–	–

ми параметрами (Y_1 , Y_6 , Y_5) измерялись и остальные отклики системы (табл. 4).

Оптимальными условиями для экстракции всех антоцианов являются условия опытов 12' и 13". Наблюдается наличие выраженных максимумов откликов Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 при оптимизации Y_1 и их отсутствие при оптимизации Y_6 . Это хорошо объясняется стабилизирующей ролью этилового спирта, которая в данном случае проявляется, хотя и в меньшей степени, и по отношению к гликозидам. Оптимизация степени гидролиза была произведена с инверсией знаков коэффициентов уравнения (5), т.е. в сторону ее уменьшения. При этом рассчитанный шаг для концентрации этанола (–4%) не применялся, учитывая, что десорбция начинается при $X_2 \geq 40\%$ этанола (рис. 3). Опыты показали, что гидролиз может быть подавлен, он достигает минимума в окрестности условий опыта 14''', где содержание агликона в элюате практически соответствует его расчетному содержанию в фазе катионита. Однако степень десорбции Y_1 в таких условиях чрезвычайно низка (8.57%), что делает проведение десорбции по этому пути крайне нецелесообразным.

Исходя из совокупности всех полученных данных, можно заключить, что наиболее технологиче-

ски обоснованными являются условия опыта 13'', в которых наряду с высоким выходом всех форм антоцианов обеспечивается высокое содержание гликозидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stich E. // *Lebensmitteltechnik*, 2001. V. 33. № 4. P. 44.
2. Tura D., Robards K. // *J. Chromatogr. A.*, 2002. V. 975. № 1. P. 71.
3. Танчев С.С. Антоцианы в плодах и овощах. М.: Изд-во пищ. пром., 1980. 303 с.
4. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. Киев: Вища школа, 1973. 283 с.
5. Gutanu V., Baerle A. *Analele stiintifice ale USM, ser. st. chim.-biol.* Chisinau, 2003. P. 346–350.
6. Baerle A. *Materialele I Simp. Int. Biochim. si Biotehn. in Ind. Alim.* Chisinau, 2002. P. 149–155.
7. Шаниро Д. К. Новые плодовые культуры в БССР. Минск. 1980. 128 с.
8. Baerle A. *Analele stiintifice ale USM, ser. st. chim.-biol.* Chisinau. 2003. P. 339–342.
9. Thakur B.R., Arya S.S. // *Int J. Food Sci. and Technol.* 1989. V. 24. № 3. P. 321.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.012.3, 541.183

СОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
НА ПОПЕРЕЧНО СШИТОМ ПОЛИВИНИЛОВОМ СПИРТЕ

© 2005 г. А. Н. Груздева, В. И. Горшков, А. Н. Гагарин, Н. Б. Феропонтов

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

E-mail: a.gagarin@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 08.07.2004 г.

Синтезирован гранулированный поперечно сшитый поливиниловый спирт. Исследована сорбция на нем некоторых электролитов из 0.6–6.0 н. индивидуальных растворов. Показано, что электролиты сорбируются в значительных количествах, причем концентрация их в фазе сорбента выше, чем концентрация в растворе. Установлено, что различие в сорбции электролитов дает основание для проведения хроматографического разделения некоторых смесей электролитов.

Сверхэквивалентная сорбция электролитов ионообменными материалами достаточно хорошо исследована [1, 2]. Сорбция электролитов и их разделение на неионообменных материалах изучено несравненно слабее.

Для проверки предположения о возможности сорбции электролитов из растворов полимерами, содержащими неионообменные полярные группы, и суждения о селективности этого процесса был синтезирован поперечно сшитый эпихлоргидрином поливиниловый спирт (ПВС), содержащий только гидроксильные полярные группы. Для синтеза использовали известную методику [3, 4], отличия были только на последней стадии – получении гранулированного полимера.

После прибавления эпихлоргидрина к раствору поливинилового спирта с NaOH, полученную смесь при перемешивании выливали в реактор с вазелиновым маслом, нагревали до 70°C и выдерживали при этой температуре 3 ч, не прекращая перемешивания. Интенсивность перемешивания влияет на размер получаемых гранул. Чем она больше, тем меньше гранулы. Затем реакционную смесь охлаждали, отфильтровывали от вазелинового масла, промывали гексаном, заливали водой и оставляли на ночь. После этого полученные гранулы сшитого ПВС тщательно промывали несколько раз ацетоном и водой и высушивали над P₂O₅. Полученные зерна сухого полимера имели сферическую форму и размер 1–2 мм.

Плотность полученного сухого полимера, определенная пикнометрически, составила 1.04 г/мл. Результаты элементного анализа состава полученного образца: С – 51.22, Н – 9.28, О – 36.50 мас. %.

Содержание OH-групп в образце (31.23 мас. %) определяли путем их ацетилирования известным избыточным количеством уксусного ангидрида в среде пиридина, последующим гидролизом из-

бытка уксусного ангидрида и титрованием образующейся уксусной кислоты раствором щелочи.

Сравнение ИК-спектров исходного ПВС и полученного образца показывает, что O–Ac-группы, имевшиеся в исходном ПВС, практически отсутствуют в поперечно сшитом ПВС, то есть все они гидролизуются под действием NaOH в процессе сшивания. Из этих данных следует что, полученный полимер имеет структуру, показанную на рис. 1.

Далее ~20 г сухого полимера после набухания в воде помещали в стеклянную колонну диаметром ~4 см, снабженную фильтрами внизу иверху. Объем слоя набухшего в воде сорбента составлял 305 мл, т.е. полученный полимер хорошо набухал (набухшие в воде зерна имели размер до 4 мм). Общий объем колонны составлял 329 мл. Все эксперименты проводили с одной и той же порцией сорбента.

Сначала изучали сорбцию электролитов HCl, NaOH, NaCl, CaCl₂, Ca(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂ из 0.6–6.0 н. индивидуальных водных растворов. Для этого раствор электролита известной концентрации пропу-

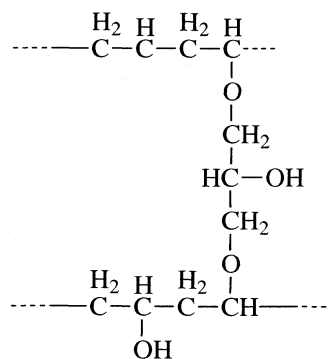


Рис. 1. Строение поперечно сшитого ПВС.

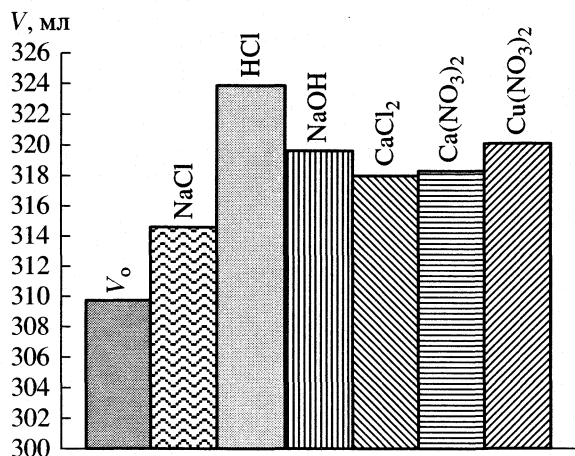


Рис. 2. Среднее значение объемов, соответствующих положению фронта на выходной кривой в сравнении с V_0 – общим объемом воды в колонне при равновесии сорбента с водой.

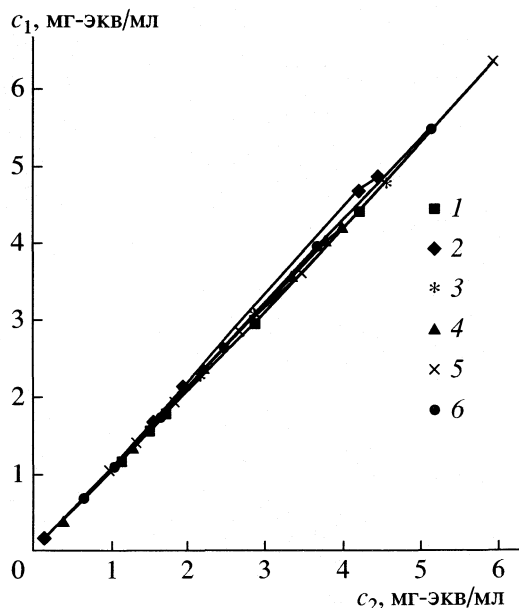


Рис. 3. Зависимость концентрации электролита во внутреннем растворе (c_1) от его концентрации во внешнем (c_2): 1 – NaCl, 2 – HCl, 3 – NaOH, 4 – CaCl₂, 5 – Ca(NO₃)₂, 6 – Cu(NO₃)₂.

скали через колонну снизу вверх с небольшой скоростью (2–4 мл/мин). Направление пропускания выбирали таким, чтобы уменьшить объем пограничных зон (раствор, имеющий большую плотность, должен находиться в колонне снизу). Выходящий раствор собирали в мерную посуду. После того, как концентрация выходящего раствора становилась равной концентрации входящего, т.е. сорбент приходил в равновесие с раствором, процесс прекращали.

Далее проводили процесс десорбции электролита водой. Для этого воду пропускали через колонну сверху вниз, выходящий раствор также собирали и анализировали. По результатам анализов определяли положение фронта сорбции или десорбции электролита на выходной кривой (зависимости концентрации c от объема вышедшего раствора)

$$V^* = V_k(c_{\text{исх}} - c_k)/c_{\text{исх}} \text{ – для прямого опыта,}$$

$$V^* = V_k c_k / c_{\text{исх}} \text{ – для обратного,}$$

где V_k – объем отобранного раствора, $c_{\text{исх}}$ – концентрация исходного раствора, c_k – концентрация

отобранного раствора в колбе. Опыты по сорбции и десорбции давали практически одинаковые результаты. Из этих результатов определяли количество сорбированного электролита ($V^* c_{\text{исх}}$).

Изучение взаимодействия растворов электролитов с зернами шитого ПВС показало, что для каждого электролита величина V^* практически не зависит от концентрации раствора.

На рис. 2 показаны средние значения V^* для разных электролитов и величина объема колонны за вычетом объема сухого сорбента. Видно, что во всех случаях V^* превышает объем колонны свободный от полимера, что возможно только в том случае, если в колонне имеются области с более высокой концентрацией электролита. Объем межзеренного пространства (в слое плотно упакованных зерен) в колоннах ранее неоднократно изучался. Для зерен сферической формы он со-

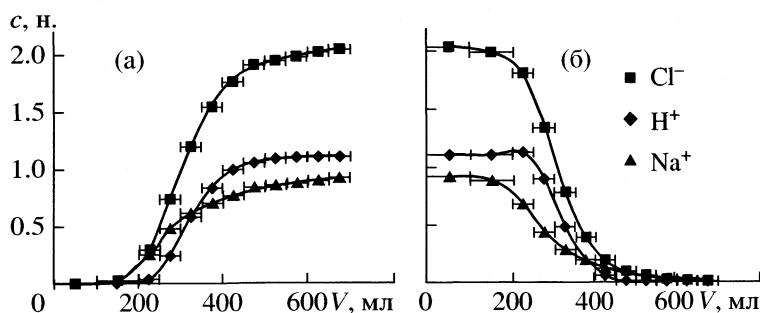


Рис. 4. Разделение 2.0 н смеси NaCl и HCl: а – фронтальное разделение, б – разделение при вытеснении водой.

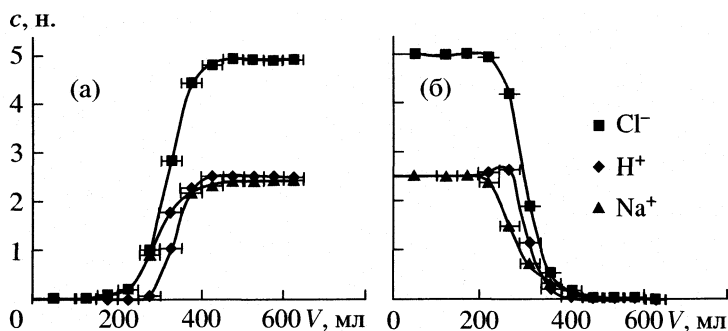


Рис. 5. Разделение 5.0 н. смеси NaCl и HCl: а – фронтальное разделение; б – разделение при вытеснении водой.

ставляет ~0.40 от объема слоя. Используя для доли свободного объема эту величину, можно рассчитать количество электролита, находящегося в зернах сорбента при равновесии. Во всех случаях оно оказывалось большим, чем то количество, которое находилось бы в набухшем ионите, если бы электролит в нем имел ту же концентрацию, что и во внешнем растворе (рис. 3). Это подтверждает то, что во всех случаях имеет место сорбция электролита сорбентом.

Для установления селективности сорбции были проведены эксперименты по сорбции смеси двух электролитов и их вытеснению водой. В этих опытах проводился фракционный отбор и анализ проб. Некоторые результаты приведены на рис. 4, 5.

Полученные данные показывают заметную селективную сорбцию смесей HCl и NaCl; небольшой разделительный эффект в случае NaCl и CaCl₂ и отсутствие разделения для CaCl₂ и Ca(NO₃)₂. Полу-

ченные результаты качественно соответствуют данным по сорбции индивидуальных электролитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусско-Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-02-81004) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ (НИИ № 1275.2003.3).

Авторы выражают благодарность Т.Ю. Груздевой (ОАО «Полимерсинтез», г. Владимир) за проведение анализов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 129.
2. Ion Exchanges (Editor Konrad Dorfner). De Gruyter. Berlin. N.-Y. 1992. P. 74, 659.
3. Ямсков И.А., Буданов М.В., Даванков В.А. // Биорганическая химия. 1979. Т. 5. № 5. С. 757.
4. Ямсков И.А., Буданов М.В., Даванков В.А. // Там же. 1979. Т. 5. № 11. С. 1728.

УДК 53.6

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ РАСТВОРА *n*-АЛКИЛОКСИБЕНЗИЛИДЕН-*n*-БУТИЛАНИЛИНОВ ВО ВРАЩАЮЩЕМСЯ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2005 г. А. С. Лагунов, М. М. Анисимов, А. И. Грибков

Московский государственный областной университет

Поступила в редакцию 03.06.2003 г.

Экспериментально исследована удельная электропроводность нематических жидких кристаллов во вращающемся магнитном поле. Установлено существование трех режимов ориентационного движения директора. Определены характеристические частоты релаксации ориентационной структуры. Из температурной зависимости времени релаксации рассчитаны значения энергии активации. Приведены результаты измерений характерных параметров затухания низкочастотной составляющей периодического изменения диэлектрических потерь. Выполнен анализ, основанный на предположении о возможной связи времени диэлектрической релаксации со временем релаксации директора в высокочастотном магнитном поле.

Данная работа продолжает исследования диэлектрических свойств нематических жидких кристаллов (НЖК) во вращающемся магнитном поле [1]. Объектом исследования являлась эвтектическая смесь НЖК Н-8 (МББА и ЭББА 2 : 1, $T_c = 323.6$ К – температура просветления). Измерения проводились в магнитном поле с индукцией $B = 0.3$ Тл, частота ВЧ-сигнала составляла 1 МГц, расстояние между пластинами измерительного конденсатора – 2 мм. Методика эксперимента описана в [2]. Из эксперимента следует, что фазовая зависимость удельной электропроводности $\sigma(\omega_H t)$ имеет вид аналогичный зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega_H t)$ с тем отличием, что знак анизотропии $\Delta\sigma$ меняется на противоположный, т.е. $\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp} > 0$. Стационарный режим вращения магнитного поля переходит в нестационарный при частоте вращения магнитного поля $\omega_H = \omega_K$ с последующим резким уменьшением амплитуды $\Delta\sigma(\omega_H)$ (рис. 1). Угловая зависимость $\sigma(\theta)$ в статическом магнитном поле [3] деформируется во вращающемся и является функцией удвоенной частоты вращения ω_H . В стационарном режиме ($\omega_H < \omega_K$) амплитуда $\Delta\sigma(\omega_H)$ не зависит от частоты ω_H и является функцией температуры.

Наличие вращательной вязкости приводит к фазовой задержке ориентации директора – локальной оси молекулярных компонентов (направления наименьшего диамагнетизма) относительно вектора магнитной индукции (B). Угол задержки (ϕ) определяет, согласно уравнению Цветкова [4],

$$\sin 2\phi = \omega_H / \omega_0 \quad (1)$$

частоту ориентационной релаксации ($\omega_0 = 2\pi f_0$) (рис. 2). В табл. 1 приведены значения ω_K и $\omega_{0c} =$

$= \omega_H / \sin 2\phi$ при различных температурах и соответствующие им времена релаксации $\tau_K = 2\pi / \omega_K$, $\tau_{0c} = 2\pi / \omega_{0c}$, $\tau_0 = \tau_{0c} / 2$. Обработка результатов температурной зависимости τ_K и τ_{0c} показала выполнение формулы Аррениуса $\tau_{0c, K} = \tau^* \exp(\Delta E_{0c, K} / RT)$ с энергией активации $\Delta E_{0c} = 39.5$ кДж/моль, $\Delta E_K = 39$ кДж/моль и $\tau^* \cong 10^{-6}$ с.

На температурной зависимости $\Delta\sigma(\omega_H)$ отчетливо наблюдается максимум (рис. 3), причем в стационарном режиме (кривая 1 при $\omega_H = 0.0524$ рад/с) максимум $\Delta\sigma(\omega_H) = \Delta\sigma$ соответствует максимуму в статическом магнитном поле [5]. Поскольку измерения ϵ и σ выполнены на частоте 1 МГц, то эта частота при $T_d \cong 297$ К является частотой релаксации дипольной поляризации f_d [5] с соответствующим временем $\tau_d = 1/f_d \cong 10^{-6}$ с. Это время обуславливает поляризацию, связанную с переори-

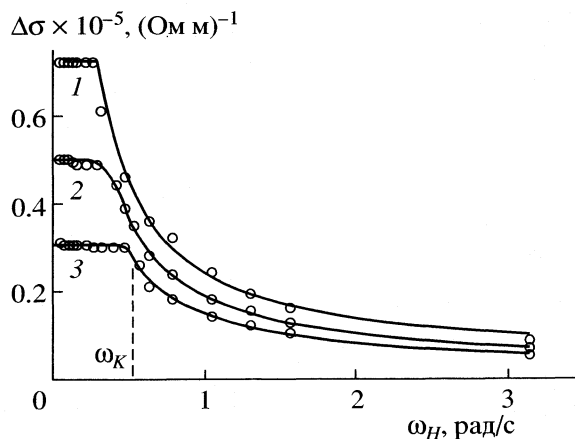


Рис. 1. Зависимости $\Delta\sigma(\omega_H)$ при различных температурах: 1 – 308.6, 2 – 313.6, 3 – 318.6 К.

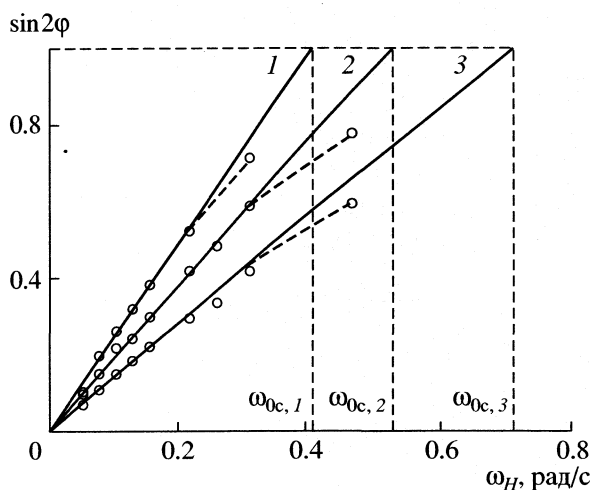


Рис. 2. Зависимости $\sin 2\varphi$ от частоты вращения магнитного поля при различных температурах: 1 – 308.6, 2 – 313.6, 3 – 318.6 К.

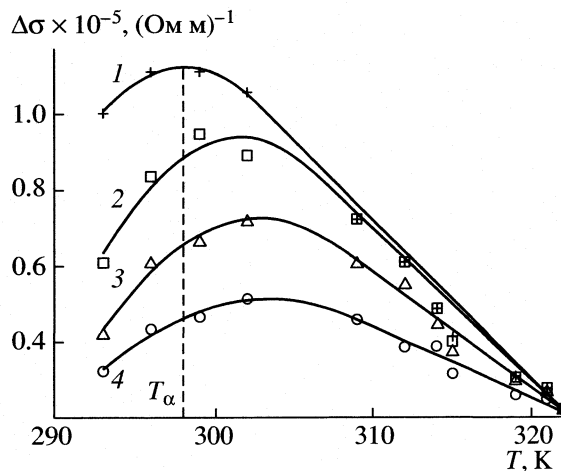


Рис. 3. Зависимости $\Delta\sigma(T)$ при различных значениях ω_H : 1 – 0.0524, 2 – 0.218, 3 – 0.314, 4 – 0.471 рад/с.

ентацией электрического момента молекул (точнее, его продольной составляющей) вокруг короткой оси.

Экспериментальные значения σ позволяют рассчитать мнимую часть комплексной диэлектрической проницаемости [6]:

$$\epsilon'' = \sigma / 2\pi f_e \epsilon_0, \quad (2)$$

где f_e – частота электромагнитного поля, ϵ_0 – электрическая постоянная. На рис. 4 приведена фазовая зависимость ϵ'' при $T = 293.3$ К, $\omega_H = 3.14$ рад/с в нестационарной области ($\omega_H > \omega_k$). Видно, что отчетливо проявляется затухающий характер зависимости $\epsilon''(\omega_H t)$. В этом режиме выполняется равенство $\Delta\epsilon''\omega_c = \Delta\epsilon_H''\omega_H$.

Зависимость Ω от температуры (табл. 2) удовлетворительно описывается соотношением:

$$\Omega(T) = k_\Omega \exp(-\Delta E_\Omega / RT), \quad (3)$$

где параметры изменяются в пределах $k_\Omega = (3-1000) \times 10^{11}$ рад/с, $\Delta E_\Omega = 73-91$ кДж/моль при изменении частоты вращения магнитного поля от 1.047 до 3.14 рад/с. Частота Ω более низкая, чем ω_H . При температурах 293.3, 308.6, 313.6, 318.6, 321.6 К отношение $\omega_H^{(3.14)} / \Omega$ составляет соответственно 349, 83, 46, 22, 18, а $\omega_H^{(1.57)} / \Omega - 92, 20, 11, 5$. Более высоким ω_H соответствуют меньшие значения Ω :

$$\Omega(\omega_H) = k_a + k_b / \omega_H, \quad (4)$$

где k_a и k_b – коэффициенты, значения которых приведены в табл. 3.

Из феноменологической теории ориентационной релаксации директора [7] следует, что частота ориентационной релаксации ω_{0a} связана с Ω соотношением:

оригинальной релаксации ω_{0a} связана с Ω соотношением: $\omega_{0a} = [\omega_H^2 - (\omega_H - \Omega)^2]^{1/2}$. Значения ω_{0a} приведены в табл. 4, где также представлены отношения ω_{0a}/ω_k и ω_{0a}/ω_{0c} . Температурная зависимость τ_{0a} (табл. 4) ($\tau_{0a} = 2\pi/\omega_{0a}$) описывается выражением вида:

$$\tau_{0a}(T) = 1.5 \times 10^{-6} \exp(\Delta E_{0a} / RT), \quad (5)$$

где $\Delta E_{0a} \cong 40.7$ кДж/моль. В табл. 5 представлена температурная зависимость времени затухания (τ_Ω) низкочастотной составляющей при различных частотах вращения магнитного поля. Видно, что с ростом температуры величина τ_Ω убывает.

Таблица 1. Значения критических частот ω_k , ω_{0c} времен ориентационной релаксации τ_k , τ_{0c} , τ_0 при различных значениях T

T , К	ω_k , рад/с	τ_k , с	ω_{0c} , рад/с	τ_{0c} , с	τ_0 , с
293.3	0.15	41.9	0.17	36.5	18.3
296.3	0.17	36.1	0.21	30.5	15.3
301.7	0.23	27.9	0.28	22.1	11.1
305.1	0.28	22.1	0.33	19.0	9.5
308.6	0.32	19.6	0.40	15.6	7.8
311.7	0.40	15.7	0.44	14.4	7.2
318.6	0.53	11.9	0.63	10	5.0
320.7	0.59	10.7	0.66	9.5	4.8
321.6	0.61	10.4	0.76	8.2	4.1

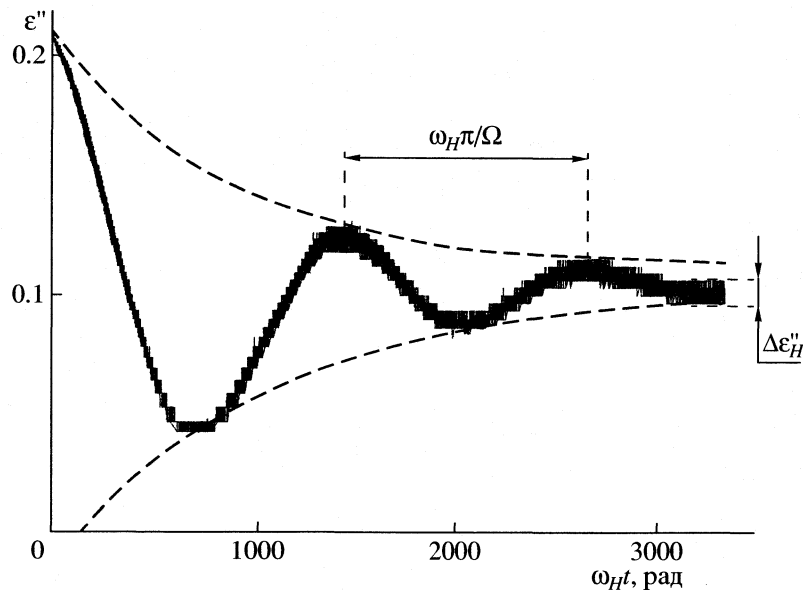


Рис. 4. Фазовая зависимость ϵ'' при $T = 293.3$ К, $\omega_H = 3.14$ рад/с.

Зависимость $\tau_\Omega(T)$ удовлетворительно описывается соотношением:

$$\tau_\Omega(T) = k_\tau \exp(\Delta E_{\tau_\Omega}/RT),$$

где $k_\tau = (0.076-48) \times 10^{-8}$ с, ΔE_{τ_Ω} – энергия активации, равная 41, 41, 44, 42 кДж/моль соответственно на частотах 0.785, 1.047, 1.309, 1.571 рад/с. Зависимость τ_Ω от частоты вращения магнитного поля, представленная на рис. 5, описывается выражением:

$$\tau_\Omega(\omega_H) = k_c \exp(k_m \omega_H), \quad (6)$$

где k_c и k_m – коэффициенты, значения которых представлены в табл. 6.

Анализ полученных результатов можно выполнить в предположении существования релаксационных процессов двух типов – высокочастотной релаксации дипольной поляризации с частотой $f_e = f_d$ и низкочастотной релаксации поля директора с частотой $f_H = f_{0c}$. Из акустических измерений [8] известна зависимость анизотропии

коэффициента поглощения (α) ультразвука от частоты вращения магнитного поля $f_H = \omega_H/2\pi$ в нестационарной области:

$$\left(\frac{\Delta\alpha}{f^2}\right)_H = \frac{(\Delta\alpha/f^2)_0}{f_H \tau_{0c}}, \quad (7)$$

где $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ – удвоенная амплитуда $\Delta\alpha(\omega_H)$ в стационарном режиме (при $f_H < f_0$), равная анизотропии $\Delta\alpha$ в статическом магнитном поле, f – частота ультразвука. Поскольку из гидродинамики Стокса–Кирхгофа [9]:

$$\left(\frac{\Delta\alpha}{f^2}\right)_0 = \frac{2\pi^2}{\rho c_0^3} \eta_0; \quad \left(\frac{\Delta\alpha}{f^2}\right)_H = \frac{2\pi^2}{\rho c_0^3} \eta_H, \quad (8)$$

где ρ – плотность, c_0 – скорость ультразвука, то для η_H получаем

$$\eta_H = \eta_0/f_H \tau_{0c}, \quad (9)$$

Таблица 2. Значения Ω , рад/с, при различных значениях ω_H в интервале $T = 293.3-321.6$ К

ω_H , рад/с	293.3	308.6	313.6	318.6	321.6
3.142	0.0090	0.038	0.068	0.14	0.18
1.571	0.017	0.078	0.15	0.29	–
1.309	0.019	0.10	0.17	–	–
1.047	0.022	0.12	0.19	–	–

где η_0 – коэффициент вязкости, ответственный за ориентацию директора при частотах вращения, не превышающих $f_{0c} = \omega_0/2\pi$; η_H – коэффициент вязкости, ответственный за ориентацию директора при $f_H > f_{0c}$, т.е. для характерного времени ориентации директора в магнитном поле частотой f_H имеем $\tau_H = \eta_H/\mu_0 \Delta\chi H^2 = \eta_0/f_H \tau_{0c} \mu_0 \Delta\chi H^2$, где $\Delta\chi$ – анизотропия диамагнитной восприимчивости, $H = B/\mu_0$ – напряженность магнитного поля, μ_0 – магнитная постоянная, μ – относительная магнит-

Таблица 3. Значения коэффициентов k_a и k_b

T, K	$k_a \times 10^2, \text{ рад/с}$	$k_b, (\text{рад/с})^2$
299.1	-0.05	0.053
301.7	0.19	0.064
308.6	-0.36	0.13
315.3	1.4	0.23
318.6	-1.5	0.48

Таблица 4. Значения $\omega_{0a}, \tau_{0a}, \omega_{0a}/\omega_{0к}, \omega_{0a}/\omega_{0с}$ при различных значениях T

T, K	$\omega_{0a}, \text{ рад/с}$	$\tau_{0a}, \text{ с}$	$\omega_{0a}/\omega_{0к}$	$\omega_{0a}/\omega_{0с}$
293.3	0.23	27.3	1.53	1.34
296.3	0.28	22.8	1.58	1.34
301.7	0.36	17.6	1.58	1.25
305.1	0.44	14.4	1.53	1.32
308.6	0.50	12.6	1.55	1.24
311.7	0.56	11.1	1.41	1.29
318.6	0.91	6.9	1.73	1.45
320.7	0.98	6.4	1.67	1.47
321.6	1.0	6.3	1.65	1.31

ная проницаемость. Если поле вращается с частотой “дебаевской” релаксации ($f_H = f_d$), то

$$\tau_H^d = \frac{\eta_0}{f_d \tau_{0с} \mu_0 \Delta \chi H^2} = \frac{\eta_0}{f_d 2\gamma_1}, \quad (10)$$

где $\tau_{0с}/2 = \gamma_1/\mu_0 \Delta \chi H^2$ – время ориентации директора в магнитном поле напряженностью H , γ_1 – вращательная вязкость гидродинамики Лесли–Эриксона [10]. Поскольку $f_d = 1/\tau_d$, то из (10) следует

$$\tau_H^d = \frac{\eta_0 \tau_d}{2\gamma_1} \quad \text{или} \quad \tau_d = \tau_H^d \frac{2\gamma_1}{\eta_0} = \frac{4\gamma_1 \pi^2 \tau_H^d}{(\Delta \alpha / f^2)_{0р} c_0^3}, \quad (11)$$

Исследование магнитоакустических явлений в пульсирующем магнитном поле [8] показало, что

процесс установления равновесной ориентации и соответствующих анизотропных параметров ($\Delta \alpha$ и $\Delta c = c_{\parallel} - c_{\perp}$, где c_{\parallel} и c_{\perp} – скорость ультразвука в направлении, параллельном и нормальном директору) происходит в течение времени τ_0 , т.е. зависит от индукции магнитного поля. Однако предельные значения $\Delta \alpha$ и Δc в области насыщения ($B > B_H \approx 0.1$ Тл) не зависят от индукции, т.е. определяются только материальными константами феноменологических теорий НЖК, характеризуя время ориентационной релаксации директора (τ_n). Если измерения проводить на частоте ультразвука $f = f_d$, то

$$\tau_n^d = \eta^d / C_{31}^d, \quad (12)$$

где $C_{31}^d = C_{33} - C_{11} = 2\rho c_0 \Delta c$; $\eta^d = (\Delta \alpha / f^2)^d \rho c_0^3 / 2\pi^2$. Поскольку в Н-8 частота акустической релаксации $f_m \gg f_d$ ($f_m \approx 10^8$ Гц, $f_d \approx 10^6$ Гц при $T \approx 297$ К), то $(\Delta \alpha / f)^d \approx (\Delta \alpha / f^2)_0$, $C_{31}^d = C_{31}^0$ или из (12) получаем

$$\tau_n^d = \eta_0 / C_{31}^0. \quad (13)$$

При идентичности механизмов возникновения ориентационной структуры НЖК в пульсирующем магнитном поле и ориентации директора в ротационном магнитном поле можно считать, что

$$\tau_H^d = \tau_n^d, \quad (14)$$

т.е. из (10), (13) и (14) следует

$$\frac{\eta_0}{2f_d \tau_{0с} \mu_0 \Delta \chi H^2} = \frac{\eta_0}{C_{31}^0} \quad \text{или} \quad \tau_d = \frac{2\tau_{0с} \mu_0 \Delta \chi H^2}{C_{31}^0}. \quad (15)$$

В стационарном режиме ($f_H < f_{0с}$): $\tau_0 = \sin 2\varphi / 2f_H$,

$$\tau_d = \frac{\sin 2\varphi \mu_0 \Delta \chi H^2}{f_H C_{31}^0}; \quad (16)$$

в нестационарном режиме ($f_H > f_{0с}$): $\tau_0 = \Delta \varepsilon'' / 2\Delta \varepsilon''_H f_H$,

$$\tau_d = \frac{\Delta \varepsilon''}{\Delta \varepsilon''_H f_H} \frac{\mu_0 \Delta \chi H^2}{C_{31}^0}. \quad (17)$$

Таблица 5. Время затухания низкочастотной составляющей τ_{Ω} , с, при различных значениях ω_H в интервале $T = 293.3$ – 321.6 К

$\omega_H, \text{ рад/с}$	293.3	296.3	299.1	301.7	308.6	311.7	318.6	320.7	321.6
3.142	330	255	200	145	77	52	36	28	26
1.571	85	75	60	45	37	32	–	–	–
1.309	66	52	46	34	32	20	–	–	–
1.047	50	34	32	26	20	15	–	–	–

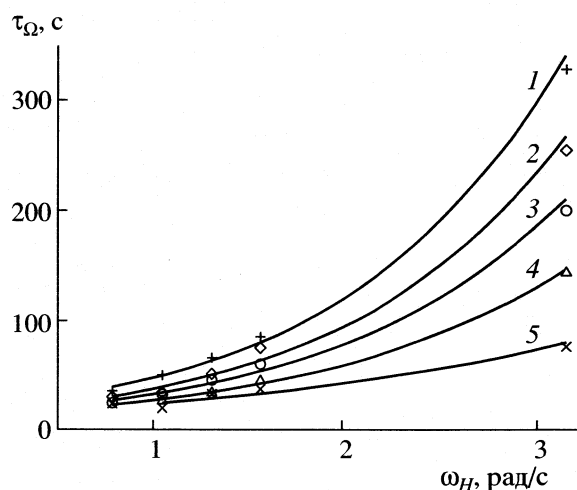


Рис. 5. Зависимости времени затухания низкочастотной составляющей от частоты вращения магнитного поля при различных температурах: 1 – 293.3, 2 – 296.3, 3 – 299.1, 4 – 301.7, 5 – 308.6 К.

Равенства (16) и (17) выполняются при $T_d = 297$ К, $C_{31}^0 \cong 10^6$ Па, $\mu_0 \Delta \chi H^2 \cong (0.1-1)$ [11], $\Delta \epsilon'' = 0.2$, и значениях $\sin 2\varphi$ и $\Delta \epsilon_H''$ при различных величинах f_H , представленных в табл. 7.

Таблица 6. Значения коэффициентов k_c и k_m

T, K	k_c, c	$k_m, \text{рад}^{-1}\text{c}$
293.3	19	0.92
296.3	15	0.92
299.1	14	0.87
301.7	12	0.8
308.6	13	0.57
311.7	10	0.53
313.6	11	0.47

Таблица 7. Значения $\sin 2\varphi$ и $\Delta \epsilon_H''$ при 297 К

f_H, c^{-1}	$\sin 2\varphi$	$\Delta \epsilon_H''$	f_H, c^{-1}	$\Delta \epsilon_H''$
0.0125	0.369	0.19	0.0347	0.15
0.0167	0.519	0.19	0.0417	0.13
0.0208	0.636	0.19	0.0500	0.11
0.0250	0.715	0.18	0.0750	0.078

Соотношения (16) и (17) в принципе отражают связь между диэлектрической релаксацией (τ_d) и акустическими свойствами НЖК ($C_{31}^0 \sim c_0 \Delta c$), однако, эта связь более отчетливо проявляется, если предположить равенство диссипативных коэффициентов гидродинамики Стокса и Лесли: $\eta_0 = 2\gamma_1$. Тогда из (15) следует [12]

$$\tau_d = \tau_n^d = \frac{\eta_0}{C_{31}^0} = \frac{(\Delta \alpha / f^2)_0 (c_0 / 2\pi)^2}{\Delta c}. \quad (18)$$

Подстановкой в (18) $\Delta \alpha / f^2 \cong 1.7 \times 10^{-12} \text{ c}^2/\text{м}$, $\Delta c = 0.3 \text{ м/с}$; $c_0 = 1550 \text{ м/с}$ из [11] получается $\tau_d \cong 10^{-6} \text{ с}$, что согласуется с результатами настоящего эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимов М.М., Грибков А.И., Лагунов А.С. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 11. С. 1976.
2. Анисимов М.М., Грибков А.И., Лагунов А.С. // Ультразвук и термодинамические свойства вещества: Сб. научн. трудов. Курск: Изд-во Курск. гос. ун-та, 2002. С. 33.
3. Анисимов М.М., Грибков А.И., Лагунов А.С. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 11. С. 1972.
4. Цветков В. Н. // ЖЭТФ. 1939. Т. 9. № 5. С. 602.
5. Емельянов В.А., Лагунов А.С., Фирсов Г.Н. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 75. № 6. С. 1082.
6. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. М.: Физматгиз, 1963.
7. Беляев В.В. Вязкость нематических жидких кристаллов. М.: Физматлит, 2003.
8. Хабибулаев П.К., Геворкян Э.В., Лагунов А.С. Реология жидких кристаллов. Ташкент: ФАН, 1992.
9. Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1968, Т. 2.
10. Де Женн П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
11. Лагунов А.С., Богданов Д.Л., Ларионов А.Н. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 3. С. 726.
12. Барабанова Н.Н., Лагунов А.С. Об акустической и диэлектрической релаксации в НЖК. М., 2004. – Деп. в ВИНТИ № 1697 в 2004 г.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 546.661:535.37

**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГИДРАТОВ
β-ДИКЕТОНАТОВ ЕВРОПИЯ**

© 2005 г. И. В. Калиновская, В. Е. Карасев, А. В. Романченко

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

E-mail: Kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 30.10.2003 г.

Методами термогравиметрии и люминесцентного анализа изучен механохимический синтез гидратов β-дикетонатов европия состава $\text{Eu}(\beta\text{-дик})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где β-дик – дибензоилметан ($n = 1$), бензоилацетон, бензоилтрифторацетон ($n = 3$). Показано, что механосинтез соединений не может осуществляться в режиме самораспространения. Определена относительная интенсивность люминесценции реакционной смеси при различном времени механической обработки. Изучена дисперсность и морфологическое строение механически активированной смеси и полученных гидратов β-дикетонатов европия. Установлено, что частицы соединений имеют размеры от 10 до 100 мкм.

В настоящей работе методами термогравиметрического и люминесцентного анализов изучены реакции механохимического синтеза гидратов β-дикетонатов европия состава $\text{Eu}(\beta\text{-дик})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где β-дик – дибензоилметан (ДБМ) ($n = 1$), бензоилацетон (БА), бензоилтрифторацетон (БТФА) ($n = 3$). На электронном сканирующем микроскопе нами определялась дисперсность и морфологическое строение механически активированной смеси исходных компонентов и полученных методом механической активации гидратов β-дикетонатов европия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения гидратов β-дикетонатов европия использовали шестиводные соли РЗЭ марки “ч”, а также необходимые β-дикетоны: дибензоилметан, предварительно перекристаллизованный из 96%-го этанола, бензоилацетон, бензоилтрифторацетон. Гидраты β-дикетонатов европия получали следующим образом: соли европия, β-дикетоны (БА, БТФА, ДБМ), NaOH в соотношении 1 : 3 : 0.1 и керамическую насадку загружали в корундовые барабаны шаровой мельницы АГО-2

[1]. Соотношение полезной загрузки к массе керамической насадки составило 1–(4–5). Объем барабанов–150 см³. Исходные соединения подвергали вибрации (800 об/мин) в течение 1–6 мин. Через каждые 30 с проводили отбор проб из реакционной смеси для физико-химических исследований. Полученные гидраты β-дикетонатов европия отмывались от исходных компонентов водно-этанольной смесью и сушились на воздухе. Превращение исходных компонентов и образование конечных продуктов контролировали методами элементного химического анализа (табл. 1).

Термограммы соединений снимали на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей. Скорость нагрева 5 К/мин (в качестве эталона использовали α-Al₂O₃). Дисперсность и морфологическое строение определяли на электронном сканирующем микроскопе. Низкотемпературные (77 К) спектры люминесценции регистрировали на спектрометре СДЛ-1. Для возбуждения применяли ртутную лампу ДРШ–250 (λ = 360 нм, фильтр УФС-6).

Данные химического элементного анализа (%) полученных гидратов европия (I – найдено, II – вычислено)

Соединение	С		Н		Eu		H ₂ O	
	I	II	I	II	I	II	I	II
$\text{Eu}(\text{БА})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	52.3	52.02	5.1	5.2	22.1	22.0	8.0	7.8
$\text{Eu}(\text{БТФА})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	48.5	48.7	3.4	3.7	20.7	20.5	7.5	7.3
$\text{Eu}(\text{ДБМ})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	69.4	69.6	5.1	4.9	19.6	19.6	2.1	2.3
Осадок из фильтра*	75.5	75.0	7.0	6.8	–	–	–	–

* После 2.5 мин механоактивации.

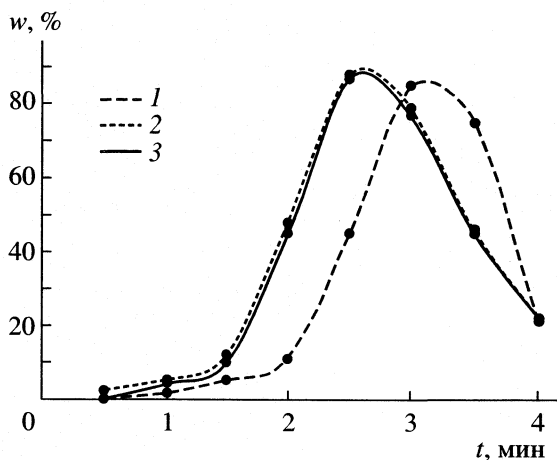


Рис. 1. Кинетические кривые образования β -дикетонатов европия: 1 – гидрата дибензоилметаната европия, 2 – гидрата бензоилацетоната европия, 3 – гидрата бензоилтрифторацетоната европия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлена кинетическая кривая образования β -дикетонатов европия. Как видно из рис. 1, оптимальное время механообработки равно 2.5 мин для бензоилацетоната и бензоилтрифторацетоната европия, гидрат дибензоилметаната европия получается при большем времени механического воздействия (>3 мин). Дальнейшее механическое воздействие приводит к заметному спеканию продукта. Химический анализ осадка, выкристаллизовавшегося из фильтрата после 2.5 мин механического воздействия, указывает на содержание в продукте дибензоилметана.

Полученные нами данные по выделению гидратов β -дикетонатов европия показывают, что накопление активированной фазы для последующего образования конечных продуктов имеет S-образный характер. Известно, что такая форма кривых характерна для процессов, для которых самой медленной стадией является перемешивание, т.е. наблюдается постепенное накопление активированной фазы, после которого незначительная доза механической энергии приводит к иницированию быстрого превращения активированной смеси в продукты реакции.

Нами после механического воздействия (0.5, 1, 1.5 мин) на реакцию смесь ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \beta\text{-дик}$) проводилось термогравиметрическое исследование проб для установления механизма механоактивации. Термогравиметрический анализ исследуемых систем показал, что механическая обработка исходных компонентов не приводит к появлению экзотермических эффектов на кривых ДТА, ДТГ. На дериватограммах механически активированной смеси обычно наблюдаются небольшие эндотермические эффекты (рис. 2) при 80–90, 150, 310, 500°C. Темпера-

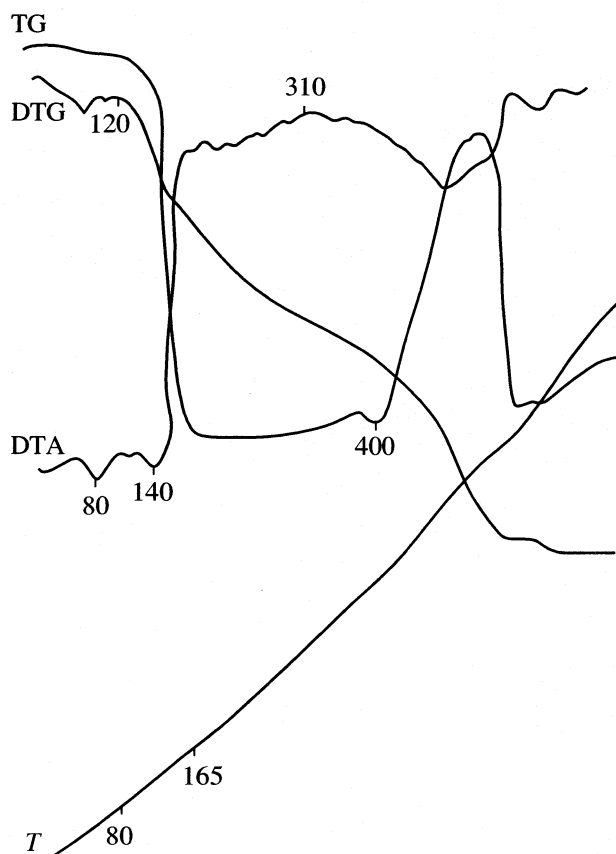


Рис. 2. Термограммы реакционных смесей $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ДБМ}$ при 1.5 мин механической активации.

тура разложения гидрата дибензоилметаната европия $\approx 149\text{--}150^\circ\text{C}$. Поэтому эндотермические эффекты при температурах 150, 310, 500°C связаны с разложением органической части соединения, которые нами рассматриваться не будут. Так, для системы $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ДБМ}$ появляется после (1–1.5 мин) механообработки небольшой эндотермический эффект при 80–90°C, соответствующий, по-видимому, отщеплению молекул воды из исходных компонентов. Отсутствие новых экзотермических эффектов при механохимическом процессе указывает на то, что превращение активированной смеси в конечные продукты не идет за счет выделившегося в ходе реакции тепла. Реакция для гидратов β -дикетонатов европия не происходит в режиме самораспространения (взрывном режиме) в отличие от твердофазного синтеза комплексных соединений переходных металлов [2].

Для исследуемых систем нами были сняты спектры люминесценции и определена относительная интенсивность люминесценции полученных проб реакционной смеси при разном времени механообработки. Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается после 2.5 мин механического воздействия (рис. 3). Согласно описанным

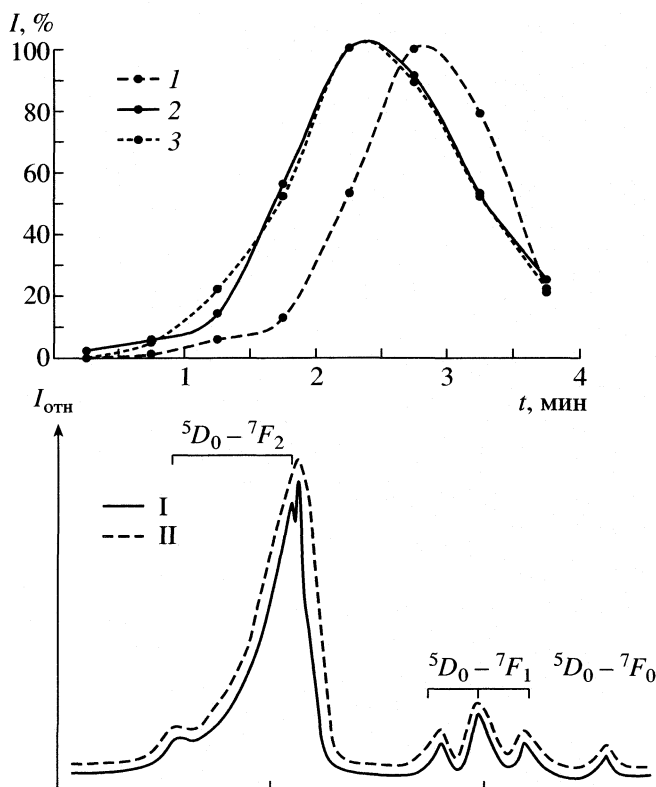


Рис. 3. Относительная интенсивность люминесценции реакционных смесей: $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ДБМ}$ (1), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{БА}$ (2), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{БТФА}$ (3), а также спектры люминесценции (77K) $\text{Eu}(\text{ДБМ})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I – метод механохимии, II – традиционный способ).

ранее данным химического элементного и рентгенофазового анализа за это время происходит образование люминесцирующих β -дикетонатов европия. После этого времени отмечается уменьшение интенсивности люминесценции. Это, по-видимому, может происходить из-за спекания образцов при избыточном энергетическом воздействии на данную реакцию систему, из-за разрушения соединений. При облучении соединений ультрафиолетовым светом полученные соединения люминесцируют красным светом, что характерно для соединений европия. На рис. 3 показано, что полученные методом механохимии соединения имеют дискретную структуру. Основная энергия излучения приходится на линии ${}^5D_0-{}^7F_2$ -перехода.

Наличие в спектрах люминесценции рассматриваемых хелатов одиночной линии в области 570 нм , соответствующей ${}^5D_0-{}^7F_0$ -переходу, указывает на однородность состава полученных соединений. Относительная интенсивность люминесценции однотипных комплексов, синтезированных как методом механохимии, так и традиционным способом, одинакова (рис. 3). Полученные после перетирания в вибрационной мельнице пробы рассматривались на электронном сканирующем

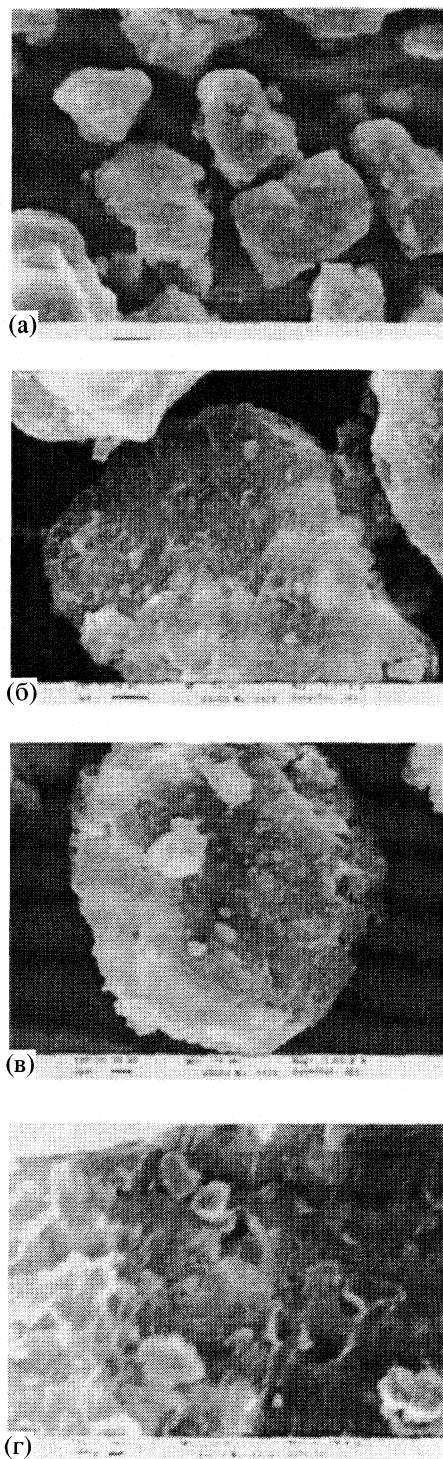


Рис. 4. Изменение морфологического строения частиц смеси $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ДБМ}$ при различном времени механоактивации: 1 мин (длина метки 10 мкм) – а, 1 мин (длина метки 3 мкм) – б, 2,5 мин (длина метки 3 мкм) – в, 2,5 мин (длина метки $0,3\text{ мкм}$) – г.

микроскопе (рис. 4). Было обнаружено, что после перетирания смеси ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ДБМ}$) порошок имеет частично огранный вид. На их поверхности наблюдаются более мелкие овальные

частицы с их поперечными размерами, имеющими максимум распределения при ~ 0.3 мкм. Проглядывается их упаковка в некоторые слои. После перетирания смеси в течение 2.5 мин частицы приобретают вид глобул (овальных частиц), составленных в свою очередь из более мелких частиц в основном с размерами, имеющими максимум распределения при ~ 0.3 мкм. Просматривается их расположение некоторыми слоями-корками.

Полученные результаты могут указывать на то, что перетирание смеси приводит к самоорганизации перетираемого вещества в микрочастицы размерами ~ 0.3 мкм, способными располагаться слоями. Новое химическое вещество синтезируются вначале на поверхности исходных веществ. После определенного времени перети-

рания частицы порошка полностью составлены из нового химического соединения. Механохимический синтез образовавшегося соединения в большей массе сопровождается самоорганизацией вещества в микрокластеры размерами ~ 0.3 мкм. Таким образом, нами показано, что механохимический синтез гидратов β -дикетонатов европия осуществим.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аввакумов Е.Г., Поткин А.Р., Самарин О.И.* Планетарная мельница: А.с. 975068 СССР МКЛ³. В02 С 1708. Б.И. 1982. № 43.
2. *Петрова Л.А., Борисов А.П., Махаев В.Д.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 12. С. 1987.

УДК 532.783

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ 4-АЛКИЛОКСИ-4'-ФОРМИЛАЗОБЕНЗОЛОВ

© 2005 г. В. В. Александрыйский*, С. А. Кувшинова**, В. А. Бурмистров*

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

**Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: NMR@isuct.ru

Поступила в редакцию 12.03.2003 г.

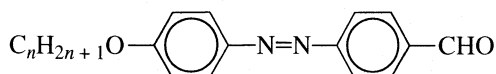
Измерены температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости 4-(*n*)-алкилокси-4'-формилазобензолов ($n = 3-7, 9$) в нематической и изотропножидкой фазах. Проанализировано влияние молекулярной структуры на диэлектрическую анизотропию. Показано наличие диполь-дипольной антипараллельной ассоциации исследованных производных формилазобензола.

Одним из наименее изученных классов мезогенов являются жидкокристаллические альдегиды. Данные соединения привлекают внимание благодаря тому, что, присутствие в структуре альдегидной группы допускает возможность химической модификации с целью расширения температурного интервала, увеличения термостабильности и придания специфических свойств [1].

При создании жидкокристаллических материалов и устройств на их основе, как правило, руководствуются набором физико-химических параметров, среди которых основополагающими являются: тип и интервал мезофазы, объемные, вязкоупругие свойства, оптические и диэлектрические характеристики, ориентационная упорядоченность и др. [2, 3].

В предыдущих работах [4, 5] нами были представлены результаты исследования объемных и диамагнитных характеристик некоторых алкилксипроизводных формилазобензола (*n*-ФАБ). Было показано влияние особенностей молекулярной структуры на плотность и анизотропию магнитной поляризуемости.

Между тем, рабочие характеристики приборов визуальной индикации, использующих электрооптические эффекты жидких кристаллов (ЖК), зависят от анизотропии диэлектрических и оптических свойств мезогенов [2]. Поэтому измерение компонент тензора диэлектрической проницаемости весьма важно при разработке и оценке новых материалов, а также для проверки тех или иных теоретических моделей [3]. В связи с этим целью работы являлось проведение исследования статической диэлектрической проницаемости 4-(*n*)-алкокси-4'-формилазобензолов ($n = 3-7, 9$) (*n*-ФАБ):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-алкокси-4'-формилазобензолы (*n*-ФАБ) синтезированы по известной методике [1]. Очистку полученных мезогенов осуществляли многократной перекристаллизацией из этанола с последующим вакуумированием до постоянства температур фазовых переходов кристалл–нематика (t_{CN}) и нематика–изотропный расплав (t_{NI}), представленных в табл. 1.

Диэлектрическую проницаемость (ϵ) измеряли мостовым методом на частоте 1 кГц в плоской ячейке с толщиной слоя ЖК – 0.25 мм, располагаемой параллельно и перпендикулярно направлению магнитного поля (2000 Гс). Напряжение измерения составляло 1.2 В. Погрешность определения ϵ не превышала 2%.

Дипольные моменты молекул (μ) мезогенов определяли с использованием метода Гугенгейма–Смита [6] на основании измерения диэлектрической проницаемости и коэффициентов преломления разбавленных растворов ЖК в CCl_4 при 25°C. Погрешность определения дипольных моментов не превышала 0.01 D.

Таблица 1. Температуры фазовых переходов 4-алкокси-4'-формилазобензолов (*n*-ФАБ)

№	<i>n</i>	$t_{\text{CN}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{NI}}, ^\circ\text{C}$
I	3	88	107
II	4	90	100
III	5	84	96
IV	6	81	99
V	7	84	94
VI	9	85	98

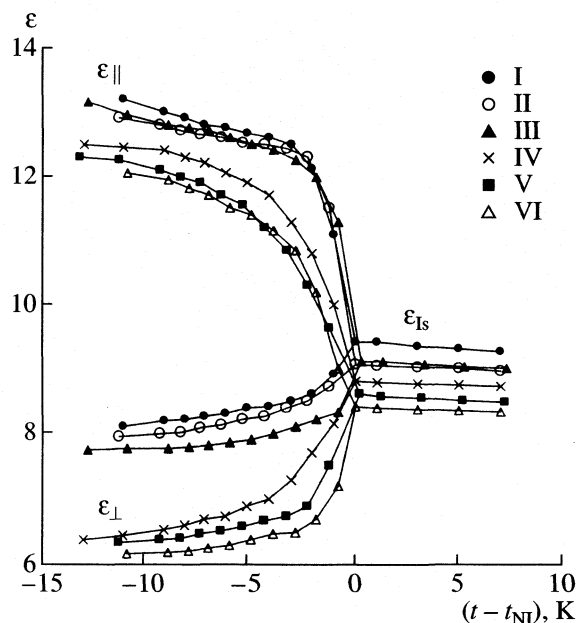


Рис. 1. Зависимости компонент диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{||}$, ϵ_{\perp} , ϵ_{is}) n -алкилоксипроизводных формилазобензола (I–VI) от приведенной температуры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости производных формилазобензола в нематической ($\epsilon_{||}$, ϵ_{\perp}) и изотропной (ϵ_{is}) фазах. Анализ данных показывает, что исследуемые ЖК характеризуются положительной ($\epsilon_{||} > \epsilon_{\perp}$) анизотропией $\Delta\epsilon = (\epsilon_{||} - \epsilon_{\perp})$ и достаточно высокими значениями проницаемости благодаря присутствию в структуре молекул относительно сильнополярной альдегидной группы ($\mu_{\text{CHO}} = 2.96 \text{ D}$ [6]). В табл. 2 приведены значения дипольных моментов n -ФАБ измеренных

экспериментально и рассчитанных по групповым составляющим [6]. Значения дипольных моментов формилпроизводных азобензола оказались близки к величинам μ для сильнополярных цианпроизводных ЖК. Так, например, 4-гептилокси-4'-цианазобензол (7О-ЦАБ) характеризуется дипольным моментом 5.8 D. Между тем, диэлектрическая анизотропия 7О-ЦАБ [2] выше, чем у близкого по геометрической анизотропии 7-ФАБ (V) (соответственно, 8 и 4.9 при одинаковой приведенной температуре -5°C). Это связано, по-видимому, с тем, что полярные группы $-\text{CN}$ и $-\text{CHO}$ вносят разные вклады в компоненты дипольного момента молекул мезогенных производных азобензола относительно длинной молекулярной оси. Оценить направление дипольного момента (β -угол между направлением дипольного момента и осью максимальной поляризуемости молекулы) можно, используя выражение теории Майера–Мейера [2, 3]

$$\Delta\epsilon = (4\pi N\rho/M)hF \times [\Delta\alpha - (F\mu^2/2k_B T)(1 - 3\cos^2\beta)]S, \quad (1)$$

где N – число Авогадро, ρ – плотность, M – молекулярная масса, $h = 3\epsilon/(2\epsilon + 1)$, $F = (1 - \alpha f)$, $f = 4\pi N\rho(2\epsilon - 2)/3M(2\epsilon + 1)$, $\Delta\alpha$ – анизотропия поляризуемости молекул, μ – дипольный момент, k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура, ϵ – средняя проницаемость, α – средняя поляризуемость, S – параметр порядка.

Рассчитанные по (1) величины β для n -ФАБ составили ≈ 46 град (табл. 2), в то время как для цианпроизводных азобензола ~ 30 град. В связи с этим последние отличаются более высокими значениями $\epsilon_{||}$ и $\Delta\epsilon$ по сравнению с формил-производными, для которых характерен достаточно боль-

Таблица 2. Дипольные моменты μ , анизотропия диэлектрической проницаемости, диэлектрический инкремент ($\delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_{\text{ext}}$), анизотропия поляризуемости $\Delta\alpha$, угол β , коэффициент корреляции g и параметр порядка S , исследованных n -ФАБ

n	$\mu_{\text{экспер}}$	$\mu_{\text{теор}}$	$\Delta\epsilon^*$	$\delta\epsilon^*$	$\Delta\alpha$	β	g	S^* [5]
3	4.4	4.30	4.2	0	18.9	46.8	0.64	0.56
4	4.5	4.34	4.3	0	19.6	46.3	0.63	0.55
5	4.7	4.46	4.6	0	19.4	46.1	0.58	0.54
6	5.0	4.55	4.9	-0.3	20.1	45.4	0.54	0.54
7	5.4	4.70	4.9	-0.37	19.9	46.1	0.48	0.54
9	5.6	4.85	5.0	-0.41	20.4	45.1	0.48	0.53

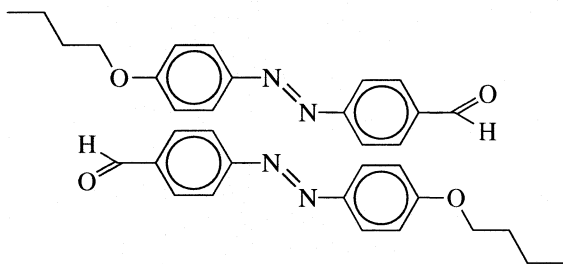
* При $(t - t_{NI}) = -5 \text{ K}$.

шой вклад перпендикулярной составляющей молекулярного дипольного момента.

Анализ диэлектрических свойств в гомологическом ряду *n*-ФАБ показывает, что удлинение цепи алкоксизаместителя сопровождается уменьшением величин диэлектрической проницаемости. Из анализа литературных данных известно, что для производных азобензола, как правило, наблюдается аналогичное снижение и диэлектрической анизотропии с ростом длины терминальных алкильных цепочек [3, 7].

Между тем, для исследуемых производных формилазобензола диэлектрическая анизотропия $\Delta\epsilon$ (рис. 2, табл. 2) в ряду I–VI несколько возрастает. Такое поведение, возможно, связано с отмеченными в работах [4, 5] особенностями надмолекулярной упаковки исследуемых ФАБ. Так, на основании измерений диамагнитной анизотропии нами было показано [5], что жесткое ядро азобензолов накладывает ограничения на конформационную подвижность алифатических цепей, повышая их упорядоченность до такого уровня, когда начинает проявляться вклад от терминальных заместителей не только в среднюю поляризуемость, но и в ее анизотропию. Это предположение подтверждается, на наш взгляд, при анализе температурных зависимостей диэлектрической анизотропии исследуемых мезогенов (рис. 2). При достаточно высоких температурах (рядом с нематикоизотропным переходом) значения $\Delta\epsilon$ близки для всех гомологов ФАБ. При низких же температурах наблюдается более резкое увеличение анизотропии для соединений с длинными терминальными заместителями ($n = 6, 7, 9$). Очевидно, что указанное выше влияние ароматического ядра молекул на упорядоченность алкильных частей более значительно сказывается для длинноцепочечных гомологов ФАБ.

Кроме того, нельзя не учитывать и возможное влияние антипараллельной диполь-дипольной ассоциации, характерной для полярных ЖК [3]:



На это указывают отклонения средней диэлектрической проницаемости (ϵ) от величин экстраполированных из изотропного расплава (ϵ_{ext}). Такого рода отклонения ($\delta\epsilon$) свидетельствуют о ближних корреляциях молекул с взаимной компенсацией дипольных моментов [2, 3]. Анализ величин $\delta\epsilon$ (табл. 2) для *n*-ФАБ показывает, что наиболее сильное отклонение наблюдается для 9-

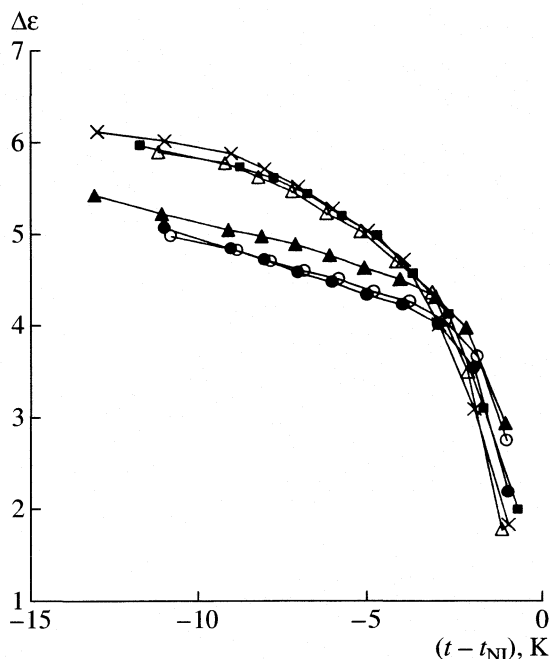


Рис. 2. Зависимости анизотропии диэлектрической проницаемости *n*-алкоксипроизводных формилазобензола от приведенной температуры (обозначения см. рис. 1).

ФАБ (VI), (обладающего дипольным моментом 5.6 D) и ослабевают по мере уменьшения полярности мезогенов (табл. 2).

Для оценки короткодействующих взаимодействий можно воспользоваться фактором корреляции Кирквуда [2, 3, 8]

$$g = \langle \mu_{эфф} \rangle^2 / \mu^2, \quad (2)$$

где $\langle \mu \rangle_{эфф}$ – эффективный дипольный момент образца, рассчитываемый на основании теории Онзагера [3] для изотропной фазы

$$\langle \mu_i^{эфф} \rangle^2 = (9kT/4\pi N) \times \{ (\epsilon_i - \epsilon_\infty)(2\epsilon_i + \epsilon_\infty) / \epsilon_i(\epsilon_\infty + 2)^2 \}. \quad (3)$$

Рассчитанные с использованием выражений (2), (3) величины g , представленные в табл. 2, оказались меньше единицы, что подтверждает сделанное выше предположение о преимущественно антипараллельном расположении соседних молекул. При этом значения g -фактора гомологов 6-ФАБ, 7-ФАБ и 9-ФАБ соизмеримы с величинами для цианпроизводных ЖК (для 4-гексилокси-4'-цианазобензола $g = 0.548$, 4-гептилокси-4'-цианазобензола $g = 0.526$). Отметим также, что с ростом полярности ЖК антипараллельная ассоциация усиливается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ РАН № 2ОХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурмистров В.А., Кареев В.Ю., Корженевский А.Б., Койфман О.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып.4. С. 34.
2. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с.
3. де Же В. Физические свойства жидкокристаллических материалов. М.: Мир, 1982. 152 с.
4. Александрийский В.В., Лобанова С.А., Морыганова Ю.А., Бурмистров В.А. Черкассы – Деп. НИИТЭХИМ. 12.05.95. № 43-ХП95.
5. Александрийский В.В., Лобанова С.А., Морыганова Ю.А и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1994. Т. 37. Вып. 10–12. С. 90.
6. Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А. Дипольные моменты в органической химии. Л: Химия, 1968. 248 с.
7. Jeu de W.H., Leenthouts F. // J. Phys. 1978. V. 39. № 8. P. 869.
8. Dunmur D.A., Manterfield M.R., Miller W.H. et al. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1978. V. 45. P. 127.

УДК 541.138.132.133

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИОННЫХ РАДИУСОВ СТОКСА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2005 г. Е. М. Кузнецова

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

Поступила в редакцию 07.06.2004 г.

На основе модельного описания λ_i^∞ , предложенного автором, показано, что радиусы Стокса не являются параметрами ионов, а представляют функциональную зависимость от их масс и кристаллохимических радиусов, а также масс и радиусов молекул растворителя. Предложен независимый от информации о предельных значениях эквивалентной электропроводности способ теоретической оценки радиусов Стокса. Метод проиллюстрирован вычислением этих радиусов как для одноатомных, так и многоатомных однозарядных ионов в среде различных растворителей.

Давно известно, что величины радиусов ионов, рассчитанные по уравнению Нернста–Стокса при использовании экспериментальных предельных значений эквивалентной электропроводности, не совпадают со значениями их кристаллохимических характеристик. Между тем, ряд исследователей продолжают использовать радиусы Стокса, затрудняя порой правильный анализ закономерностей экспериментальных результатов.

Цель настоящей работы – показать на примере теоретического расчета этих характеристик, независимого от информации о предельных значениях эквивалентной электропроводности, что радиусы Стокса не являются параметрами ионов, а представляют функциональную зависимость от их масс, кристаллохимических радиусов, а также масс и радиусов молекул растворителя.

Согласно модельному описанию предельных значений эквивалентной электропроводности однозарядных ионов, λ_i^∞ , предложенному в [1, 2], формулы для расчета этой величины для одноатомных и больших ($r_2 > 3 \text{ \AA}$) многоатомных ионов имеют различный вид, поэтому анализ проблемы целесообразно также провести отдельно для упомянутых ионов.

Одноатомные ионы

Модельное описание λ_i^∞ этих ионов представлено в [1] формулой

$$\lambda_i^\infty = \frac{96.617x}{r_D \eta_{1,1} (0.5y\beta + r_p)}, \quad (1)$$

где λ_i^∞ – в $\text{Om}^{-1} \text{cm}^2 \text{г-экв}^{-1}$, x – среднее расстояние между молекулами растворителя в квазикристаллической структуре, (\AA); r_D – радиус “дырки” в

жидком растворителе, \AA ; $\eta_{1,1}$ – вязкость чистого растворителя, (сП)

$$\beta = 1 + \frac{4r_p^2 \sqrt{2}}{(r_p + r_2)^2 (1 + M_2 \text{Br} M_p)^{1/2}}$$

причем r_2 и M_2 – кристаллохимический радиус и масса иона, а r_p и M_p – характеристики растворителя, радиус r_p рассчитан посредством оценки постоянной Ван-дер-Ваальса “ v ” при использовании величин критического объема растворителя [1].

Формула [1] пригодна для описания λ_i^∞ одноатомных ионов в любом растворителе. В зависимости от свойств растворителя изменяется лишь состав сольват-комплекса (y).

Рассмотрим вначале описание λ_i^∞ для условий, при которых этот состав наиболее прост: $y = r_2 + r_p$. Это условие характерно для растворителей с большой величиной диэлектрической проницаемости (ϵ) или для растворителей с $\phi = r_D/x = 0.36$. На примере этих растворителей и будет проиллюстрировано вычисление радиуса Стокса (r_{st}).

Для указанных условий перепишем уравнение (1) в форме

$$\lambda_i^\infty = 96.617 / \left[r_D \eta_{1,1} \left(0.5 \frac{r_p + r_2}{x} \beta + \frac{r_p}{x} \right) \right]. \quad (2)$$

Согласно Нернсту–Стоксу, для однозарядных ионов

$$\lambda_i^\infty = \frac{82.01}{\eta_{1,1} r_{st}}, \quad (3)$$

где $\eta_{1,1}$ в сП, а r_{st} – радиус Стокса в \AA .

Таблица 1. Сравнение результатов теоретического расчета радиусов Стокса ($r_{st, \text{расчет}}$) по формулам (4) и (5) со значениями, определенными на основании экспериментальных величин λ_i^∞ ($r_{st, \text{опыт}}$)

Ион	$r_2, \text{Å}$	$r_{st, \text{расчет}}$	$r_{st, \text{опыт}}$	$\lambda_i^\infty, \text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{г-экв}^{-1}$	Литература	Δ
		Å				
Водный раствор						
K^+	1.33	1.243	1.248	73.5	[3]	0.4
Rb^+	1.49	1.183	1.184	77.5	[4]	0.08
Cs^+	1.65	1.166	1.189	77.2	[3]	1.9
Cl^-	1.81	1.249	1.203	76.3	[4]	3.8
Br^-	1.96	1.180	1.174	78.14	[3]	0.5
Диметилсульфоксидный раствор						
Cl^-	1.81	1.786	1.753	23.41	[5]	1.9
Br^-	1.96	1.682	1.727	23.76	[5]	2.6

Обозначения: r_2 – кристаллохимический радиус иона.

Совместное решение уравнений (2) и (3) приводит к выражению

$$r_{st, \text{расчет}} = 0.8488 r_D \left(0.5 \frac{r_2 + r_p}{x} \beta + \frac{r_p}{x} \right). \quad (4)$$

В соответствии с уравнением (4) r_{st} является сложной функцией как параметров иона, так и параметров растворителя. Эффективность теоретической оценки величины r_{st} по формуле (4) можно проиллюстрировать сравнением вычисленной характеристики для $T = 298.15 \text{ К}$ (уточнение температуры необходимо, так как x и r_D зависят от T) с определенной, согласно уравнению (3),

$r_{st, \text{опыт}}$ на основе опытных значений λ_i^∞ .

В качестве объектов исследования рассмотрим ионы K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- , I^- в водном растворе ($\epsilon = 78.25$), а также Cl^- и Br^- в диметилсульфоксиде ($\epsilon = 46.5$). Все необходимые для вычислений параметры приведены в [1]. Следует напомнить, что в случае воды-растворителя принимается во внимание асимметрия ее диполя, поэтому формула (4) принимает вид

$$r_{st, \text{расчет}, H_2O} = 0.8488 r_D \left(0.5 \frac{r_2 + r_p^*}{x} \beta + \frac{r_p}{x} \right), \quad (5)$$

$$\beta = 1 + \frac{4r_p^2 \sqrt{2}}{(r_p^* + r_2)^2 (1 + M_2/M_p)^{1/2}},$$

где $r_p^* = 1.5026 \text{ Å}$ (для катионов) и 0.9526 Å (для анионов).

Результаты вычислений приведены в табл. 1. Там же представлены экспериментальные значения λ_i^∞ , используемые для вычислений $r_{st, \text{опыт}}$, а

также различие в % между сравниваемыми характеристиками: $\Delta = \frac{r_{st, \text{расчет}} - r_{st, \text{опыт}}}{r_{st, \text{опыт}}} 100\%$. Из табл. 1

следует, что Δ исследуемых величин вполне укладывается в возможную ошибку опытного определения λ_∞ .

Большие многоатомные ионы

При модельном описании больших многоатомных ионов с $r_2 > 3 \text{ Å}$ формулы расчета λ претерпевают некоторое изменение [2]. Во-первых, вместо одной поступательной степени свободы учитываются три. Во-вторых, изменен сам принцип классификации растворителей. Для иллюстрации расчета r_{st} в данном случае было рассмотрено два типа растворителей: $r_D < r_p$ и $\phi \geq 0.5$. В качестве объектов исследования использовались тетраалкиламмониевые ионы а) в нитробензоле и диметилсульфоксиде, б) те же ионы в метиловом спирте и ацетонитриле.

Тетраалкиламмониевые ионы в нитробензоле и диметилсульфоксиде ($r_D < r_p$). Формула расчета λ_i^∞ в этом случае имеет вид

$$\lambda_i^\infty = 96.617 x / \left[r_p \eta_{1.1} \left(0.5 \frac{y^3}{x^2} \beta + r_p \right) \right]. \quad (6)$$

При совместном решении уравнений (6) и (3) получим

$$r_{st, \text{расчет}} = 0.8488 r_p \left[0.5 \left(\frac{y}{x} \right)^3 \beta + \frac{r_p}{x} \right]. \quad (7)$$

Результаты расчета $r_{st, \text{расчет}}$ по уравнению (7) для тетраалкиламмониевых ионов в указанных

Таблица 2. Сравнение теоретически рассчитанных величин радиусов Стокса ($r_{st, \text{расч}}$, Å) по формулам (7) и (9) со значениями, определенными на основании экспериментальных величин λ_i^∞ , Ом⁻¹ см² г-эquiv⁻¹ ($r_{st, \text{опыт}}$, Å)

Ион	Me ₄ N ⁺	Et ₄ N ⁺	Pb ₄ N ⁺	Bu ₄ N ⁺	Am ₄ N ⁺	Hex ₄ N ⁺	Hept ₄ N ⁺
r_2	3.33	3.92	4.60	5.00	5.29	5.60	5.88
Раствор в нитробензоле							
$r_{st, \text{расч}}$	2.655	2.997	3.511	3.842	4.098	–	–
$r_{st, \text{опыт}}$	2.640	2.771	3.406	3.880	4.094	–	–
λ_i^∞ [6]	16.9	16.1	13.1	11.5	10.9	–	–
Δ	0.6	8.2	3.1	1.0	0.1	–	–
Раствор в диметилсульфоксиде							
$r_{st, \text{расч}}$	2.187	2.537	3.071	3.427	3.708	4.044	4.373
$r_{st, \text{опыт}}$	2.160	2.504	2.974	3.478	3.801	4.024	4.276
λ_i^∞ [7]	19.0	16.39 [5]	13.8	11.8	10.8	10.2	9.6
Δ	1.2	1.3	3.3	1.5	2.4	0.5	2.3
Раствор в метиловом спирте							
$r_{st, \text{расч}}$	2.308	2.746	3.422	3.887	4.259	4.702	5.137
$r_{st, \text{опыт}}$	2.196	2.489	3.267	3.872	4.279	4.797	5.123
λ_i^∞ [6]	68.6	60.5	46.1	38.9	35.2	31.4	29.4
Δ	5.1	10.3	4.7	0.4	0.5	2.0	0.3
Раствор в ацетонитриле							
$r_{st, \text{расч}}$	2.345	2.753	3.387	3.817	4.159	4.567	–
$r_{st, \text{опыт}}$	2.501	2.780	3.358	3.831	4.235	4.661	–
λ_i^∞ [5]	94.51	85.00	70.38	61.69	55.81	50.70	–
Δ	6.2	1.0	0.9	0.4	1.8	2.0	–

Таблица 3. Сравнение результатов теоретического расчета радиусов Стокса ($r_{st, \text{расчет}}$) по формуле (4) при составе сольват-комплекса $y = r_2 + 2r_p$ со значениями, определенными на основании экспериментальных величин λ_∞ ($r_{st, \text{опыт}}$)

Ион	r_2 , Å	$r_{st, \text{расчет}}$	$r_{st, \text{опыт}}$	λ_i^∞ , Ом ⁻¹ см ² г-эquiv ⁻¹	Литература	Δ
		Å				
Раствор в этиловом спирте						
Na ⁺	0.98	3.669	3.682	20.32	[7]	0.3
K ⁺	1.33	3.297	3.175	23.57	[7]	3.8
Rb ⁺	1.49	2.972	3.005	24.9	[5]	1.1
Cs ⁺	1.65	2.793	2.815	26.58	[7]	0.8
Cl ⁻	1.81	3.173	3.079	24.3	[8]	3.0
Br ⁻	1.96	2.915	2.900	25.8	[8]	0.5
I ⁻	2.20	2.769	2.767	27.04	[5]	0.07

растворителях приведены в табл. 2, где они сравниваются с величинами, вычисленными по уравнению (3) на основе экспериментальных значений λ_i^∞ .

Тетраалкиламмониевые ионы в метиловом спирте и ацетонитриле ($\varphi \geq 0.5$). Формула для расчета λ_i^∞ в этом случае имеет вид

$$\lambda_i^\infty = 96.617x / \left[r_p \eta_{1.1} \left(0.5 \frac{y^3}{x^2} \beta + r_D \right) \right]. \quad (8)$$

В соответствии с ней уравнение вычисления $r_{st, \text{расчет}}$ принимает вид

$$r_{st, \text{расчет}} = 0.8488 r_p \left[0.5 \left(\frac{y}{x} \right)^3 \beta + \frac{r_D}{x} \right]. \quad (9)$$

Таблица 4. Величины произведения Вальдена-Писаржевского для разных ионов в различных растворителях (λ_i^∞ , Ом⁻¹ см² г-экв⁻¹, η , сП)

Растворитель	η	$\lambda_\infty \eta$					
		K ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	I ⁻	Et ₄ N ⁺	Bu ₄ N ⁺
Метанол	0.5445	28.53	33.16	28.48	34.14	32.94	21.18
Этанол	1.096	25.83	29.13	26.63	29.64	32.22	21.61
Фармамид	3.302	42.10	45.90	56.53	55.24	36.39	22.55
Диметил-формамид	0.803	24.73	27.70	44.24	42.00	28.43	20.40
Этилен-гликоль	16.63	76.83	–	84.36	76.50	36.42	25.11
Ацетонитрил	0.347	29.01	30.29	34.25	35.53	29.50	21.41
Нитрометан	0.612	35.57	–	38.25	38.93	29.19	20.87
Сульфолан	10.29	41.57	44.66	95.59	74.29	40.54	28.40
Вода	0.8937	65.69	68.99	68.19	68.67	28.79	17.39
Нитробензол	1.838	32.72	36.58	41.54	39.11	29.59	21.14
Ацетон	0.312	25.30	26.24	34.26	36.25	28.52	21.00

В табл. 2 представлены результаты расчета $r_{st, \text{расчет}}$ тетраалкиламмониевых ионов в указанных растворителях, где они сравниваются со значениями $r_{st, \text{опыт}}$, вычисленными по (3) с использованием экспериментальных значений λ_i^∞ . Согласно результатам вычислений, собранных в табл. 2, различие между сравниваемыми величинами вполне укладывается в возможную ошибку опытного определения λ_i^∞ .

Обоснование соотношения $r_{st} > r_2$

Во всех примерах, приведенных в табл. 1 и 2, радиусы Стокса меньше кристаллохимических характеристик. Однако известно довольно большое число случаев, когда соотношение сравниваемых величин диаметрально противоположное. Оно зависит от состава сольват-комплекса (y) и наблюдается преимущественно в случае одноатомных ионов. В [1] было показано, что для ионов: Li⁺–Na⁺–K⁺–Rb⁺–Cs⁺–Cl⁻–Br⁻–I⁻ в растворе этилового спирта $y = r_2 + 2r_p$. В табл. 3 представлены результаты расчета $r_{st, \text{расчет}}$ одноатомных ионов в этиловом спирте по формуле (4) при составе сольват-комплекса $y = r_2 + 2r_p$.

Из табл. 3 следует, что, как и в предыдущих случаях, наблюдается вполне удовлетворительная согласованность между $r_{st, \text{расчет}}$ и $r_{st, \text{опыт}}$.

Существует еще один веский аргумент, опровергающий физический смысл радиуса Стокса как параметра иона – это невыполнение правила Вальдена–Писаржевского, то есть отсутствие постоянства произведения $\lambda_i^\infty \eta_{1,1}$ для определенного иона в различных растворителях. Нарушение

этого правила особенно заметно для одноатомных ионов. В табл. 4 приведено произведение $\lambda_i^\infty \eta_{1,1}$ для четырех одноатомных и двух многоатомных ионов в применении к различным растворителям, которое наглядно иллюстрирует изменение величины радиуса Стокса при переходе от одних растворителей к другим.

Для тетрабутиламмония это различие несколько сглажено, так как с увеличением массы и радиуса иона величина β уменьшается, в пределе стремясь к единице, что приводит к уменьшению различия свойств растворителей, не связанных с вязкостью.

На основании проведенного выше анализа можно утверждать, что радиус Стокса не является параметром иона и использование его величины для разного рода прогнозов не является корректным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова Е.М., Курсанов Р.С. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1776.
2. Кузнецова Е.М. // Там же. 2004. Т. 78. № 5. С. 868.
3. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 534.
4. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. С. 74.
5. Krumgalz B. // J. Chem. Soc. Far Trans I. 1983. V. 79. P. 571.
6. Каранетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. С. 219.
7. Spiro M. // Phys. Chem. Of Organic Solvent System I. Plenum Press. 1973. P. 675.
8. Добош Д. Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. С. 77.

УДК 536.63

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО СЕЛЕНИДА ВИСМУТА (Bi_2Se_3)

© 2005 г. А. С. Пашинкин, А. С. Малкова

Московский институт электронной техники (Технический университет)

E-mail : ms@ms.miee.ru

Поступила в редакцию 01.07.2004 г.

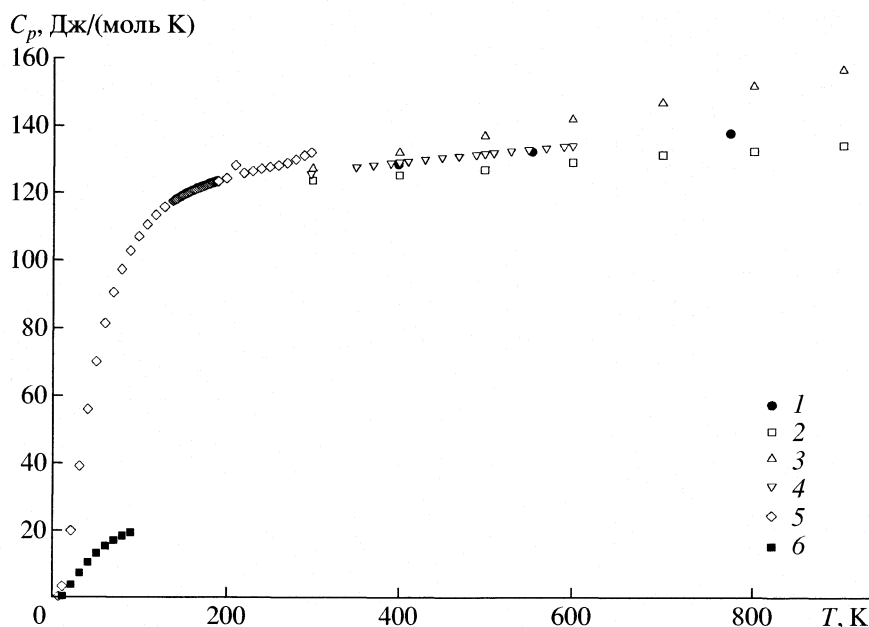
Проанализированы литературные данные по теплоемкости твердого селенида висмута (Bi_2Se_3) в интервале 5.81–978 К. Измерена экспериментально теплоемкость Bi_2Se_3 на калориметре ДСМ-2М в интервале 350–600 К. Предложено уравнение температурной зависимости и рассчитаны термодинамические функции твердого Bi_2Se_3 для интервала 298.15–900 К.

Селенид висмута Bi_2Se_3 используется в виде твердого раствора совместно с теллуридом Bi_2Te_3 ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$) в качестве материала отрицательной ветви приборов термоэлектрического охлаждения [1].

Впервые высокотемпературная теплоемкость Bi_2Se_3 была измерена в работах [2, 3]. В первой из них измерения проводились в интервале 398–773 К, а во второй – в интервале 300–900 К. В обеих работах был использован метод сброса. Как видно из рисунка, данные этих работ достаточно близки. В справочнике [4] на основании этих работ приводится уравнение (табл. 1). Позднее в [5] теплоемкость твердого Bi_2Se_3 была измерена также методом сброса. Результаты последних измере-

ний и интервал их температур представлен в табл. 1. Данные [5] (рисунок) заметно завышены по сравнению с [2] и [3]. При 800 К это различие достигает 18%.

Низкотемпературная теплоемкость измерена в двух работах. В [6] измерения выполнялись в интервале от 10 до 80 К на низкотемпературном адиабатическом калориметре. В [7] измерения выполнены в интервале 5.81–298.15 К. Данные [7] получены на низкотемпературном дифференциальном сканирующем калориметре. Измерения проводились в медных ампулах, для улучшения теплопроводности образец пропитывался обезгаженным вакуумным маслом VM-5. В качестве порошка – носителя масла, использовался синтетиче-



Температурная зависимость теплоемкости твердого селенида висмута (Bi_2Se_3) по данным: [2] (1), [3] (2), [5] (3), наши данные (4), [7] (5), [6] (6).

Таблица 1. Коэффициенты уравнения C_p , Дж/(моль К) = $a + bT - cT^{-2}$ для твердого Bi_2Se_3

T, К	a	$b \times 10^3$	c	Источник
398–773	119.49	24.27	–	[2]
300–900	118.13	17.34	–	[3]
298–978	118.53	19.25	–	[4]
300–978	113.325	48.5	–	[5]
298–978	124.17	19.0	31.14×10^5	*

*Наши рекомендации.

Таблица 2. Теплоемкость (C_p , Дж/(моль К)) твердого Bi_2Se_3

T, К	C_p	T, К	C_p
350	128.3	490	132.2
370	129.0	500	132.4
390	129.6	510	132.7
400	129.8	530	133.1
410	130.1	550	133.5
430	130.7	570	134.0
450	131.2	590	134.4
470	131.7	600	134.6

ский корунд, теплоемкость которого была предварительно измерена в тех же условиях. По данным авторов [7] погрешность измерения увеличивалась с повышением температуры. И при 300 К различие между данными [2] и [7] достигает 6–7%.

Анализ большинства данных по теплоемкости твердого Bi_2Se_3 проведен в [8]. Несоответствие

низкотемпературных данных [7] и [6] связано, очевидно, с применением вспомогательных материалов, помещенных в измерительную ячейку. Заметное завышение теплоемкости, полученное в [5] по сравнению с [2] и [3] в обзоре [8] объясняется использованием в [5] стального контейнера и добавлением порошка гранита.

Поэтому нами была измерена теплоемкость твердого Bi_2Se_3 методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале 350–600 К на приборе ДСМ-2М. Методика нашей работы подробно описана в [9]. Для измерения был взят образец Bi_2Se_3 , полученный при 923 К нагреванием стехиометрических количеств Bi и Se чистоты 99.999% в запаянных ампулах из плавленого кварца, откачанных до 10^{-4} мм рт. ст. Охлаждение проводили в режиме выключенной печи. Полученные нами результаты, имеющие погрешность $\approx 3\%$ [9], представлены в табл. 2 и на рисунке. Они хорошо совпадают с данными [2]. Результаты [2] и [3] совпадают между собой несколько хуже. Для получения рекомендуемого уравнения температурной зависимости теплоемкости выше 298 К данные [3] и наши результаты обрабатывались совместно по программе SigmaPlot. В [8] не рекомендуется использовать значение стандартной энтропии, полученной согласно вычислениям [7]. Наиболее достоверная величина стандартной энтропии предполагается равной 239.7 ± 8.4 Дж/(моль К) [8]. Эта величина вычислена по измерениям электродвижущей силы гальванической ячейки с участием селенида висмута [10].

В табл. 3 приведены значения термодинамических функций, рассчитанных согласно работам [2, 10] и нашим данным.

Таблица 3. Термодинамические функции твердого Bi_2Se_3

T, К	C_p , Дж/(моль К)	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$, Дж/моль	S_{298}° , Дж/(моль К)	Φ_T , Дж/(моль К)
298	126.3	–	239.3	239.3
400	129.8	13000	273	240
500	132.4	26000	302	250
600	134.7	39270	326	261
700	136.8	52730	347	272
800	138.9	66360	366	283
900	140.9	80180	382	293

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Se_3 . М.: Наука, 1972. 320 с.
2. Мелех Б.Т., Семенович С.А. // Неорган. материалы. 1967. Т. 3. № 11. С. 1984.
3. Blachnik R., Schneider A. // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. № 2. P. 227.
4. Mills K.C. Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides Butherworth. 1974. 854 p.
5. Расулов С.М. Теплофизика высоких температур. 1988. Т. 26. № 1. С. 81.
6. Shoemaker G.E., Rayne J.A., Ure R.W. // Phys. Rev. 1969. V. 185. № 3. P. 1046.
7. Столярова Т.А., Гаврилов Н.М., Некрасов И.Я. // Геохимия. 1990. № 9. С. 1367.
8. Антипов А.В., Рудный Е.Б., Доброхотова Ж.В. // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 2. С. 173.
9. Малкова А.С., Жаров В.В., Шмойлова Г.И., Пашилкин А.С. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 41.
10. Васильев В.П., Сомов А.П., Никольская А.В., Герасимов Я.И. // Там же. 1968. Т. 42. № 3. С. 675.

УДК 539.213

ЭНТРОПИЯ АКТИВАЦИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМА В ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ – СТЕКЛО

© 2005 г. Б. Д. Сандитов*, Ю. В. Аграфонов**, Д. С. Сандитов*

*Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

E-mail: Sanditov@bsu.ru

**Иркутский государственный университет

Поступила в редакцию 13.04.2004 г.

Впервые рассчитана энтропия активации процесса возбуждения атома на примере трех классов некристаллических твердых тел. Установлено, что постоянство энтропии активации процесса возбуждения (критического смещения) атома является более универсальным критерием стеклования жидкостей по сравнению с постоянством объемной доли флуктуационного объема при температуре стеклования.

Критическое смещение атома или группы атомов, соответствующее максимуму силы межатомного притяжения, рассматривается как процесс возбуждения или смещения атома в жидкостях и стеклах [1–3]. Рождение смещенного атома обусловлено перегруппировкой соседних частиц и носит энтропийный характер

$$S_h = (\epsilon_h + v_h P)/T, \quad (1)$$

где S_h и $H_h = (\epsilon_h + v_h P)$ – соответственно энтропия и энтальпия активации процесса возбуждения атома, ϵ_h и v_h – энергия активации и активационный объем данного процесса.

Объемная доля флуктуационного объема $V_f = v_h N_h$, равного суммарному активационному объему, тесно связана с концентрацией смещенных атомов N_h/N [1–3]:

$$f = \frac{V_f}{V} = \left(\frac{v_h}{v}\right) \frac{N_h}{N}, \quad f = \left(\frac{v_h}{v}\right) \exp\left(-\frac{\epsilon_h + v_h P}{kT}\right), \quad (2)$$

где $v = V/N$ – объем, приходящийся на атом. При охлаждении стеклообразующей жидкости флуктуационный объем уменьшается, и при температуре стеклования $T = T_g$ его доля достигает минимального значения $f = f_g$ [1–4]

$$f_g = (V_f/V)_{T=T_g} \approx \text{const} \approx 0.02\text{--}0.03, \quad (3)$$

ниже которого замораживаются процессы образования и исчезновения возбужденных атомов. Оценку (3) можно получить двумя-тремя независимыми способами [1–4]. Условие стеклования (3) выполняется для силикатных стекол, органических аморфных полимеров и металлических стекол [3]. Однако для ряда стеклообразных систем наблюдается отклонение от него. Например, у халькогенидных и сульфатнофосфатных стекол

значение f_g ниже, чем в равенстве (3): $f_g \approx 0.016$ (табл. 1–3).

Поскольку образование возбужденного атома связано со значительным смещением кинетической единицы и с проявлением ангармонизма (нелинейности силы межатомного взаимодействия), доля флуктуационного объема f_g является функцией параметра Грюнайзена (см. [4, 5]). Рассмотрим энтропию активации процесса возбуждения атома при температуре стеклования $S_h(T_g)$, которая, как видно из соотношений (1) и (2), выражается формулой

$$S_h(T_g) = -k \ln(f_g v/v_h), \quad (4)$$

Таблица 1. Энтропия активации процесса возбуждения атома в щелочносиликатных ($x\text{R}_2\text{O} - (1-x)\text{SiO}_2$) стеклах (Дж/(моль К))

$x, \%$	T_g, K	f_g	μ	S_h
0	1423	0.030	0.170	28
		R = Li		
28.6	688	0.028	0.205	28
30.0	686	0.027	0.208	28
32.6	684	0.029	0.213	27
		R = Na		
19.6	744	0.029	0.234	27
29.45	715	0.028	0.254	26
30.1	713	0.028	0.255	26
		R = K		
16.7	766	0.030	0.236	26
18.8	760	0.029	0.244	26
21.4	745	0.029	0.254	26

Таблица 2. Значения S_h , Дж/(моль К), для стекол $x\text{RSO}_4 - \text{NaPO}_3$

x	T_g , К	f_g	μ	S_h
0	523	0.016	0.294	29
ZnSO ₄				
10	493	0.018	0.288	28
20	505	0.019	0.284	28
30	510	0.020	0.273	28
Li ₂ SO ₄				
10	451	0.014	0.300	30
20	447	0.013	0.303	30
30	429	0.014	0.304	30
Na ₂ SO ₄				
10	496	0.016	0.299	29
20	493	0.016	0.292	29
30	490	0.015	0.288	26
K ₂ SO ₄				
10	444	0.013	0.316	30
20	453	0.014	0.316	29

Таблица 3. Значения S_h , Дж/(моль К), для халькогенных стекол

Стекло	T_g , К	f_g	μ	S_h
As ₄₀ S ₆₀	454	0.020	0.290	27
As ₂₈ S ₇₂	408	0.019	0.289	28
As ₅₀ Se ₅₀	442	0.015	0.300	29
As ₄₀ Se ₆₀	456	0.023	0.260	27

где отношение объемов (v/v_h) определяется произведением параметров потенциала Ми mn ($U = -Ar^{-m} + Br^{-n}$) [6], которое, в свою очередь, является функцией коэффициента Пуассона μ [7]:

$$\frac{v}{v_h} = \frac{mn}{9} \approx \frac{2}{3} \left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right). \quad (5)$$

Здесь и далее рассматривается μ при $T < T_g$. Следовательно, для энтропии активации возбуждения атома при T_g получаем окончательно следующую формулу:

$$S_h(T_g) = -k \ln \left[f_g \frac{2}{3} \left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right) \right]. \quad (6)$$

Нами проведен расчет $S_h(T_g)$ для трех разных классов стеклообразных систем (табл. 1–3). Для них величина $S_h(T_g)$ оказалась практически постоянной, причем постоянство энтропии активации процесса смещения атома

$$S_h(T_g) \approx \text{const} \approx 27\text{--}29 \text{ Дж/(моль К)} \quad (7)$$

является более универсальным, чем постоянство доли флуктуационного объема $f_g \approx \text{const}$: у щелочносиликатных стекол $f_g \approx 0.028$, а у сульфатнофосфатных стекол $f_g \approx 0.016$ (табл. 1, 2).

Из формул (4)–(6) и взаимосвязи между параметром Грюнайзена γ_L и коэффициентом Пуассона [4, с. 49]

$$\gamma_L \approx (1 + \mu)/(1 - 2\mu)$$

следует, что множитель (v/v_h) в уравнении энтропии активации (4) является функцией параметра Грюнайзена. По-видимому, данный множитель компенсирует зависимость f_g от величины γ_L , и поэтому в целом произведение $f_g(v/v_h)$ не зависит от ангармонизма. Можно предположить, что по этой причине постоянство $S_h(T_g)$ выполняется лучше, чем $f_g \approx \text{const}$ (табл. 1–3).

Таким образом, предварительные расчеты показывают, что постоянство энтропии активации процесса возбуждения атома (7) может служить более универсальным критерием перехода жидкость–стекло, чем постоянство доли флуктуационного объема.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-01-00007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сандитов Д.С. // Докл. РАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 39.
2. Сандитов Д.С., Цыдыпов Ш.Б., Баинова А.Б. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 5. С. 906.
3. Сандитов Д.С., Баинова А.Б. // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 2. С. 153.
4. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 259 с.
5. Сандитов Д.С. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 2. С. 341.
6. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. // Там же. 1973. Т. 47. № 9. С. 2231.
7. Немиллов С.В. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 181. № 6. С. 1427.

УДК 541.183.12

ДВУХТЕМПЕРАТУРНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ИОНИТАХ

© 2005 г. В. А. Иванов, О. Т. Гавлина, В. И. Горшков, А. А. Ярославцев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет

E-mail: ivanov@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 03.09.2004 г.

Показано, что на полиметакриловом катионите возможен процесс двухтемпературного концентрирования смешанного раствора хлоридов кальция и натрия, заключающийся в непрерывном пропускании данного раствора через колонну с катионитом при периодическом изменении температуры. В “холодной” стадии процесса происходит значительное повышение концентрации раствора, а в “горячей” – понижение. Установлено, что изменение концентрации раствора на полиметакриловом катионите происходит под влиянием температуры на набухаемость ионита. На иминодиацетатном полиамфолите на основе полистирольной матрицы подобного изменения концентрации не выявлено.

Известно, что высушенные ионообменные материалы на основе сшитых полиэлектролитов обладают способностью интенсивно поглощать воду [1–3]. Поглощение воды сопровождается значительным увеличением объема зерен ионита, называемым набуханием. Количество сорбированной воды зависит от химической природы полиэлектролитов, степени сшитости, ионной формы фиксированных групп ионита, состава внешнего раствора или давления водяного пара.

Некоторое время назад мы обнаружили также, что с температурой достаточно сильно изменяется набухаемость ионита полиметакрилового типа фиксированного ионного состава, в то время как для ионитов на основе полистирольной матрицы такое влияние температуры практически отсутствует [4]. В то же время вопрос о влиянии температуры на набухаемость сшитых полиэлектролитов остается до сих пор малоизученным, так же как до недавнего времени оставалось недостаточно изученным влияние температуры на равновесие ионного обмена, на что неоднократно нами указывалось [4, 5]. В данной работе показано, что влияние температуры на набухаемость ионитов полиметакрилового типа можно использовать для двухтемпературного концентрирования растворов электролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали карбоксильный полиметакриловый катионит КБ-4П2 с 2.5% дивинилбензола в качестве сшивающего агента и полистирольный полиамфолит АНКБ-50, содержащий иминодиацетатные группы (12% дивинилбензола). На обоих ионитах провели одинаковые эксперименты в

термостатируемых стеклянных колоннах диаметром 1.2 см и высотой слоя 110–125 см, используя смешанные растворы 2.5 н. CaCl_2 – 0.11 н. NaCl в случае катионита КБ-4П2 и 2.6 н. CaCl_2 – 0.10 н. NaCl в случае полиамфолита АНКБ-50.

В начале процесса ионит в Na-форме в колонне приводили в равновесие с исходным смешанным раствором при 90°C, пропуская его избыток. Величины pH ~ 8–9 в изучаемых растворах и их высокая концентрация гарантировали, что в равновесных с ними ионитах максимально использовалась обменная емкость по катионам металлов. Далее колонну охлаждали до 20°C и через слой ионита пропускали со скоростью ~1 мл/мин при той же температуре исходный раствор. Фильтрат собирали фракциями и определяли концентрации ионов Ca^{2+} (методом комплексонометрического титрования) и Na^+ (эмиссионной пламенной фотометрией). После того, как состав фильтрата становился равным составу исходного раствора, температуру повышали до 90°C и пропускали термостатированный при той же температуре исходный раствор. Фильтрат также собирали фракциями и анализировали. Экспериментальные выходные кривые приведены на рис. 1 и 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных рис. 1 и 2 видно, что на полиметакриловом катионите КБ-4П2, в отличие от полиамфолита АНКБ-50, изменение температуры вызывает весьма значительное изменение концентрации раствора. На катионите КБ-4П2 в “холодной” стадии фильтрации концентрации ионов Ca^{2+} и Na^+ в растворе одновременно увеличиваются (рис. 1а), а в “горячей” стадии – уменьшаются.

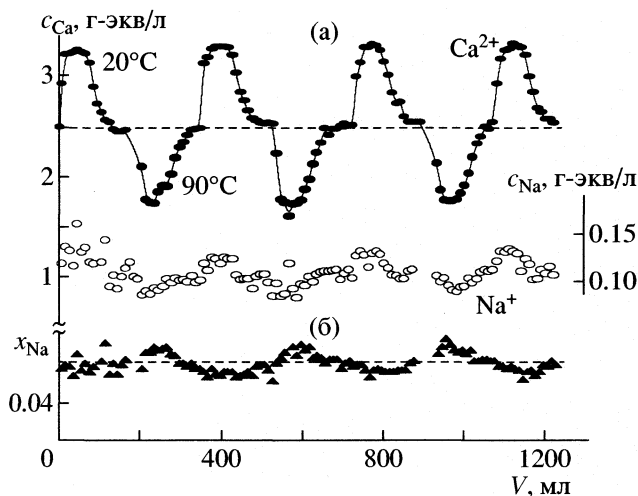


Рис. 1. Выходные кривые при пропускании раствора 2.5 н. $CaCl_2$ – 0.11 н. $NaCl$ через полиметакриловый катионит КБ-4П2. Высота слоя ионита 125 см, диаметр колонны 1.2 см.

При этом соотношение между ионами с температурой изменяется относительно слабо (на рис. 1б приведены данные для эквивалентной доли иона натрия в растворе). Таким образом, в процессе непрерывной фильтрации раствора через полиметакриловый катионит при периодическом изменении температуры раствор разделяется на две части, в одной из которых концентрация оказывается значительно увеличенной, а в другой – значительно сниженной по сравнению с исходной.

Эти данные коррелируют с обнаруженной нами ранее зависимостью набухаемости ионита полиметакрилового типа в Ca -форме и в смешанной форме (Ca^{2+} и Na^+) от температуры [4]. Было показано, что концентрация обменивающихся ионов в полиметакриловом катионите при фиксированной доле иона Ca^{2+} увеличивалась на ~20% с повышением температуры (соответственно набухаемость ионита уменьшалась). В то же время температура практически не влияла на набухаемость ионитов на основе полистирольной матрицы (к которым относится полиамфолит АНКБ-50) и на концентрацию обменивающихся ионов в них.

Таким образом, в ходе эксперимента, данные которого приведены на рис. 1, при понижении температуры происходило увеличение набухаемости полиметакрилового катионита КБ-4П2. Значительное количество воды из раствора переходило в ионит, и концентрация раствора увеличивалась. При дальнейшем повышении температуры происходил обратный перенос воды из полиметакри-

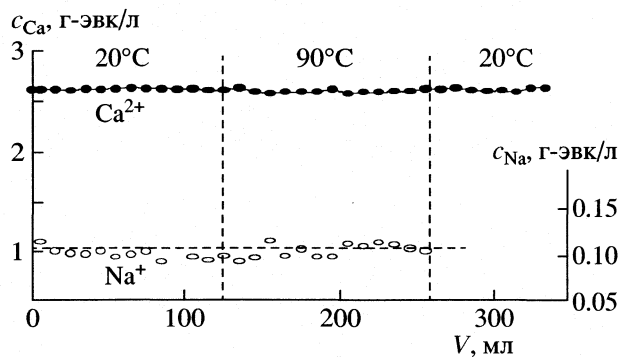


Рис. 2. Выходные кривые при пропускании раствора 2.6 н. $CaCl_2$ – 0.10 н. $NaCl$ через иминодиацетатный полиамфолит АНКБ-50. Высота слоя ионита 110 см, диаметр колонны 1.2 см.

лового ионита в раствор, и концентрация раствора понижалась. В то же время на полиамфолите АНКБ-50 подобного перераспределения воды не происходило, и концентрация раствора с температурой не изменялась (рис. 2).

Подчеркнем, что в ходе подобного двухтемпературного процесса на полиметакриловом катионите изменение концентрации раствора оказалось столь значительным, что можно ожидать дальнейшего практического использования данного явления для концентрирования растворов. В то же время требуется провести более детальные исследования влияния температуры на набухаемость ионитов в зависимости от их химического строения.

Работа выполнена при финансировании Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 02-03-81004 и № 04-03-33020), а также Государственной программой поддержки ведущих научных школ (НШ-1275-2003-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 491 с.
2. Либинсон Г.С. Физико-химические свойства карбоксильных катионитов. М.: Наука, 1969. 112 с.
3. Полянский Н.Г., Горбунов В.Г., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
4. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Дроздова Н.В., Горшков В.И. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 734.
5. Иванов В.И., Горшков В.И., Тимофеевская В.Д., Дроздова Н.В. // Теория и практика сорбционных процессов. 1999. Вып. 25. С. 21–35.

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ БЕНЗОЛА И ТОЛУОЛА НАНОСЛОЯМИ КОРОНЕНА

© 2005 г. В. М. Матюк, В. К. Потапов

Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва
E-mail: potapov@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 14.09.2004 г.

Изучена кинетика адсорбции паров бензола и толуола поверхностью нанослоев коронена с использованием метода пьезокварцевого микровзвешивания. Определены скорости адсорбции и десорбции паров углеводородов, получены данные по изотермам адсорбции. Выявлены особенности избирательной сорбции ароматических соединений поверхностью коронена – одним из важных представителей полициклических углеводородов.

Настоящее сообщение посвящено изучению механизма и кинетики адсорбции паров органических соединений на поверхности пленочных наноструктур полициклических углеводородов. Выбор в качестве “адсорбента” коронена открывает возможности определения скоростей протекания основных стадий физической адсорбции молекул (бензол и его производные) ультратонкой пленкой, сформированной на поверхности металла. Речь идет об использовании коронена, характеризующегося стабильной π -электронной структурой. Такие полициклические углеводороды обладают сродством к молекулам ароматических углеводородов, высокой термо- и химической стабильностью [1].

Постановка и решение этой задачи обеспечивается в первую очередь использованием метода пьезокварцевого микровзвешивания, позволяющего с высокой чувствительностью регистрировать адсорбцию паров органических соединений в воздухе нанослоями полициклических углеводородов [2, 3]. Определение кинетических условий адсорбции ароматических углеводородов нанослоями коронена важно и для создания селективных сенсорных систем для детектирования паров горючих веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение кинетики адсорбции паров органических соединений (бензол, толуол и *n*-гептан) нанослоями коронена, толщиной 100–200 Å проводили на испытательном стенде со стеклянной камерой объемом 50 см³, внутри которой находился пьезокварцевый датчик (ПКД) для измерения адсорбции паров вышеуказанных соединений, и системой прокачки воздушных смесей со скоростью 2 см³/с. Напуск паров углеводородов в рабочую камеру осуществляли порциями от 1 до 10 см³ в течение 1–3 с, а измерение откликов на

адсорбцию паров углеводородов при каждом парциальном давлении проводили до достижения равновесия в системе “пар–адсорбент”.

Формирование молекулярного пучка коронена проводили путем его сублимации при температуре до 300°C в высоком вакууме. Контроль за осаждением нанослоев коронена на поверхности серебряных электродов ПКД проводили методом пьезокварцевого микровзвешивания.

Изучение кинетики адсорбции паров органических соединений осуществляли путем измерения изменения частоты ПКД (Δf) в зависимости от времени и от парциального давления паров. Умножение частоты кварцевого резонатора (10 МГц) в пять раз позволило повысить точность и чувствительность данного метода, что позволило получить кинетические характеристики по адсорбции паров органических соединений при малых концентрациях в воздухе. Определение массы адсорбированных молекул осуществляли по изменению частоты с чувствительностью 5×10^{-10} г/(Гц см²). Этот метод уже использовали при создании газовых сенсоров на основе фуллерена и пирена, чувствительных к парам органических соединений [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика адсорбции паров бензола на поверхности нанослоев коронена при разных парциальных давлениях (1–6 гПа) и температуре 20°C приведена на рис. 1. Как показывает анализ начальных участков кривых зависимости изменения частоты ПКД от времени при разных концентрациях бензола в воздухе, наблюдается быстрое изменение частоты ПКД в течение 1 с и достигается равновесное значение за время не более 10 с. Дополнительные эксперименты по кинетике адсорбции с использованием автоматической записи Δf показали, что при этих концентрациях время адсорбции не превышает 0.3 с. Предельные

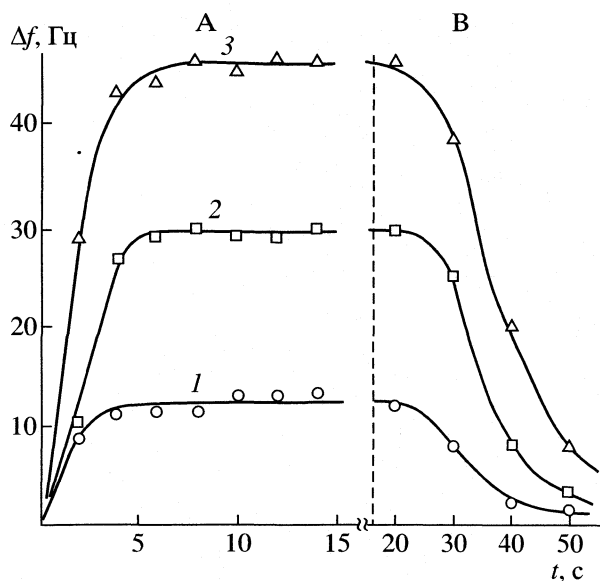


Рис. 1. Кинетика адсорбции бензола на поверхности коронена на Ag-электродах пьезокварцевого резонатора при разных концентрациях бензола в воздухе: 1.2 (1), 3.6 (2), 6 ГПа (3). Область А – кинетика адсорбции до установления равновесия, В – кинетика десорбции при прокачке рабочего объема (50 см^3) со скоростью $2 \text{ см}^3/\text{с}$.

значения адсорбированного слоя (область А) соответствуют равновесному состоянию пар – монослой на поверхности при данных давлениях и температуре. Предельное значение Δf и соответствующей массы адсорбционного слоя Δm пропорционально концентрации паров бензола в газовой фазе. Область В соответствует уменьшению массы бензола на поверхности за счет десорбции при прокачке рабочего объема (50 см^3) со скоростью $2 \text{ см}^3/\text{с}$. Как видно из рис. 1, этот процесс заканчивается за 1 мин. Важным выводом полученных результатов является почти полная (с точностью 5–10%) обратимость во времени процесса адсорбции – десорбции на поверхности коронена. Отметим также, что влажность воздушных смесей существенно не влияет на кинетику адсорбции исследуемых органических соединений на поверхности коронена. Для толуола и *n*-гептана были получены аналогичные кривые по кинетике адсорбции и десорбции паров, характер которых и временные характеристики существенно не отличаются от приведенных на рис. 1.

На основе равновесных значений Δf для бензола, толуола и *n*-гептана были построены изотермы адсорбции этих соединений на поверхности коронена, нанесенного на поверхность Ag-электродов ПКД. На рис. 2 приведена зависимость изменения частоты резонатора Δf и соответствующего ему значения массы адсорбционного слоя Δm от давления паров этих соединений при температуре 20°C . Так, в случае бензола при давлении

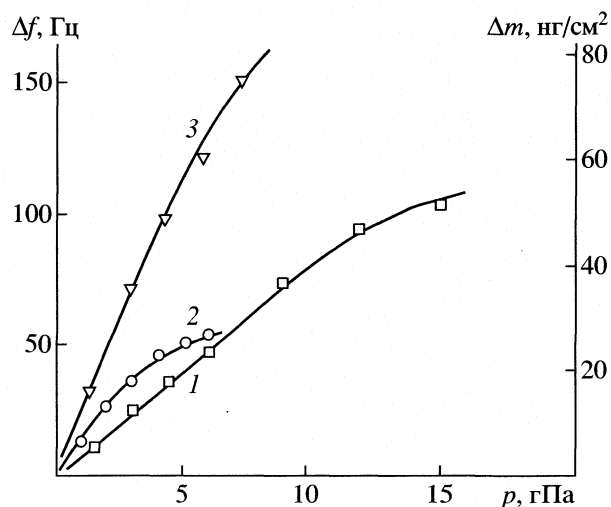


Рис. 2. Изотермы адсорбции на поверхности пленки коронена, нанесенной на электрод пьезокварцевого резонатора: 1 – бензол, 2 – толуол, 3 – *n*-гептан.

10 ГПа в воздухе масса адсорбционного слоя составляет $50 \text{ нг}/\text{см}^2$.

Начальный участок изотермы адсорбции бензола является линейным до 5 ГПа с переходом в область насыщения выше 10 ГПа, что соответствует кривой физической адсорбции при заполнении мономолекулярного слоя. Наклон кривых на начальном участке изотерм адсорбции (область Генри) составляет для *n*-гептана, толуола и бензола соответственно 10, 7 и $4 \text{ нг}/(\text{ГПа см}^2)$, что характеризует адсорбционную способность поверхности коронена по отношению к данным соединениям, т.е. произведение константы равновесия (K) на максимальную степень заполнения поверхности молекулами адсорбата. Как видно из рис. 2, относительно высокая адсорбция *n*-гептана связана с тем, что энергия адсорбции для молекул алифатического ряда превышает, например, энергию адсорбции бензола. Такая же высокая адсорбционная способность алифатических соединений наблюдается на поверхности пирена [4].

Обработка изотерм адсорбции, приведенных на рис. 2, была осуществлена в координатах $P/\Delta m$ от P , что позволило оценить константы равновесия для бензола и толуола. Было показано, что значения констант равновесия K увеличиваются при переходе от бензола к толуолу от 0.03 до 0.1 ГПа^{-1} . Эти данные коррелируют со строением этих адсорбируемых молекул, а также с характером межмолекулярного взаимодействия “ароматический углеводород – коронен”.

Полученные результаты по механизму и кинетике адсорбции бензола и толуола нанослоями коронена открывают возможности использования этих систем для детектирования содержания в воздухе паров алифатических и ароматических со-

единений с высокой эффективностью (от 0.1 гПа) при относительной влажности до 80%. В этом случае, при использовании нанослоев таких полициклических адсорбентов обеспечивается высокая чувствительность именно к ароматическим соединениям. Кроме того, при использовании коронена в качестве такого адсорбционного слоя обеспечивается быстрая регистрация изменения концентрации паров в воздухе, а также полная обратимость процессов адсорбции–десорбции и слабое влияние таких факторов как влажность воздуха. Эта особенность механизма и кинетики адсорбции ароматических углеводородов наност-

руктурами полициклических соединений является основой создания газовых сенсоров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клар Э. Полициклические углеводороды. М.: Химия, 1971.
2. Саксонский В.А., Щуров А.Н., Потапов В.К. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1984. № 2. С. 222.
3. Саксонский В.А., Щуров А.Н., Черняева Г.А., Потапов В.К. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 11. С. 1549.
4. Shih J.S., Chao Y.C., Sung M.F. et al. // Sensors and Actuators B. 2001. V. 76. P. 347.

УДК 541.183 + 541.123.2

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ InSb–CdTe

© 2005 г. И. А. Кировская, Е. В. Миронова

Омский государственный технический университет

E-mail: phiscem@omgtu.ru

Поступила в редакцию 21.09.2004 г.

Методом пьезокварцевого микровзвешивания изучена адсорбция диоксида азота на пленках твердых растворов и бинарных соединений системы InSb–CdTe. На основе анализа опытных зависимостей, термодинамических и кинетических характеристик адсорбции, электрофизических, кислотно-основных и других физико-химических характеристик адсорбентов (с учетом электронной природы молекул адсорбата), диаграмм состояния “адсорбционная характеристика – состав” установлены механизм и закономерности адсорбционных процессов в зависимости от условий протекания и состава системы. Выявлены, наряду с общностью с бинарными соединениями (InSb, CdTe), специфические особенности в поведении твердых растворов как многокомпонентных систем.

Как и другие сложные системы на основе бинарных алмазоподобных полупроводников, система InSb–CdTe изучается в плане поиска новых адсорбентов, катализаторов и материалов современной техники, прежде всего, сенсорной электроники, включая сенсоры-датчики экологического назначения [1]. Соответственно и выбор адсорбата – диоксида азота – диктовался не только его электронной природой, но и в связи с токсичностью возможностью решения экологических задач.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбенты представляли собой пленки InSb, CdTe и твердых растворов $(\text{InSb})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ ($x = 0.01\text{--}0.05$ мол. доли), полученные термическим напылением в вакууме ($T_{\text{конд}} = 298 \text{ K}$, $P = 1.33 \times 10^{-3} \text{ Па}$) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов с последующим отжигом в парах исходного материала при соответствующих режимах [2, 3]. Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии бинарных компонентов в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при температурах, превышающих температуру плавления InSb – легкоплавкого компонента [4, 5]. Состав полученных твердых растворов определялся пределами взаимной растворимости бинарных компонентов (до 6 мол. % InSb в CdTe и до 5 мол. % CdTe в InSb).

Толщина пленок, определяемая интерферометрически, по изменению частоты пьезокварцевого резонатора [6] и по формуле

$$D = m \sin \beta / (4\pi l^2 \rho)$$

(m – навеска, ρ – плотность образца, l – расстояние от испарителя до подложки, β – угол испарения), составляла 0.25–0.35 мкм.

О структуре пленок судили по результатам рентгенографического анализа, которые использовали и для аттестации твердых растворов, наряду с результатами определения ширины запрещенной зоны, электропроводности [3].

Для получения оксида азота (IV) использовали реакцию взаимодействия концентрированной азотной кислоты со стружками меди [7] с последующим удалением следов влаги и доокислением возможных следов NO.

Адсорбцию изучали методом пьезокварцевого микровзвешивания (чувствительность $1.23 \times 10^{-11} \text{ г}/(\text{см}^2 \text{ Гц})$) в интервале температур 253–358 К и давлений 4–13 Па. Пленки-адсорбенты наносили на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов, имеющих форму линзы АТ-среза с собственной частотой колебаний 7–8 мГц [6]. На этих же образцах одновременно исследовали изменения электропроводности и соответственно заряжения поверхности под влиянием адсорбированных газов.

Относительная ошибка адсорбционных измерений не превышала 2% при удовлетворительной воспроизводимости результатов, которую проверяли дублированием опытов. Расчеты и статистическую обработку результатов проводили с применением ЭВМ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величины адсорбции NO_2 на всех компонентах системы InSb–CdTe составляют $10^{-4}\text{--}10^{-3}$ моль/м².

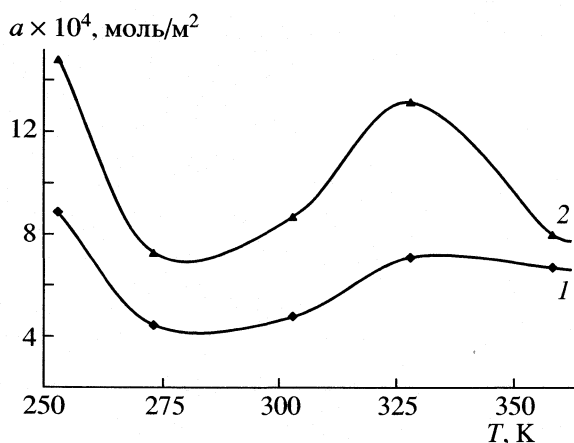


Рис. 1. Температурные зависимости адсорбции NO_2 на CdTe (1) и твердом растворе $(\text{InSb})_{0.03}(\text{CdTe})_{0.97}$ (2) при $P_{\text{H}} = 8$ Па.

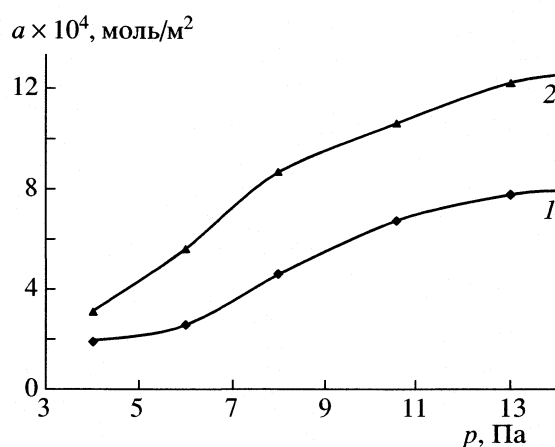


Рис. 2. Равновесные изотермы адсорбции NO_2 на CdTe (1) и твердом растворе $(\text{InSb})_{0.03}(\text{CdTe})_{0.97}$ (2) при 303 К.

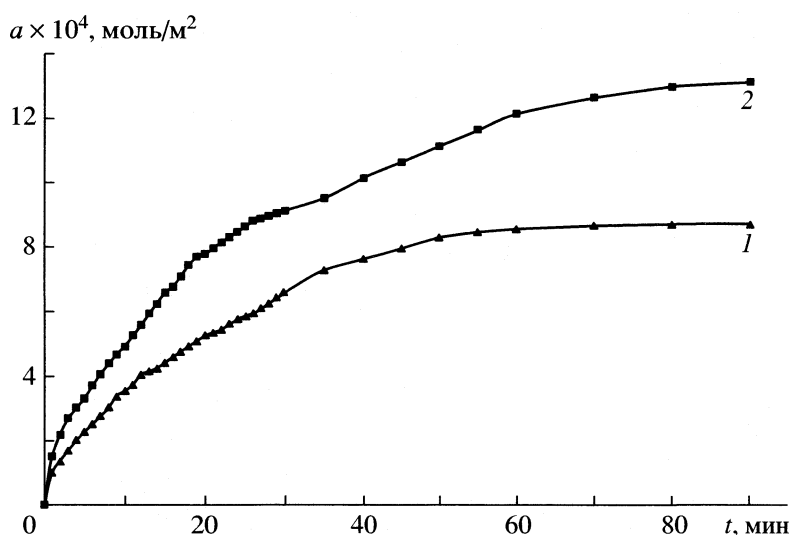


Рис. 3. Кинетические изотермы адсорбции NO_2 на твердом растворе $(\text{InSb})_{0.03}(\text{CdTe})_{0.97}$ при $P_{\text{H}} = 8$ Па и 303 (1) и 328 (2) К.

Опытные зависимости адсорбции $a_p = f(T)$, $a_T = f(p)$, $a_T = f(t)$ (типичные представлены на рис. 1–3) для всех компонентов имеют сходный характер. Они позволяют делать вывод о протекании физической адсорбции при температуре ниже 273 К и химической активированной при более высоких температурах. Эти выводы подтверждаются результатами термодинамического и кинетического анализов. Так, теплоты адсорбции, рассчитанные по уравнению Клапейрона–Клаузиуса для нисходящих участков кривых $a_p = f(T)$ и полуэмпирическому уравнению, предложенному одним из авторов [6], для всего исследованного интервала температур, при различных T и a составляют 6.11–13.42 кДж/моль, что отвечает химической природе адсорбции на алмазоподобных полупроводниках [8].

Кинетические изотермы адсорбции, снятые при различных температурах (выше 273 К) и изображенные в координатах $a - \lg t$, имеют вид прямых, отличающихся наклоном и расположением по отношению к оси ординат (рис. 4). Спрямоугольность кинетических изотерм адсорбции в логарифмических координатах свидетельствует о применимости логарифмического закона С.З. Рогинского

$$a = B \ln t \pm b$$

и соответственно о равномерно-неоднородном характере поверхности адсорбентов с функцией распределения

$$\rho(E) = \partial N(E) / \partial E = H$$

($B = HRT$). С использованием созданного С.З. Рогинским для неоднородных поверхностей метода

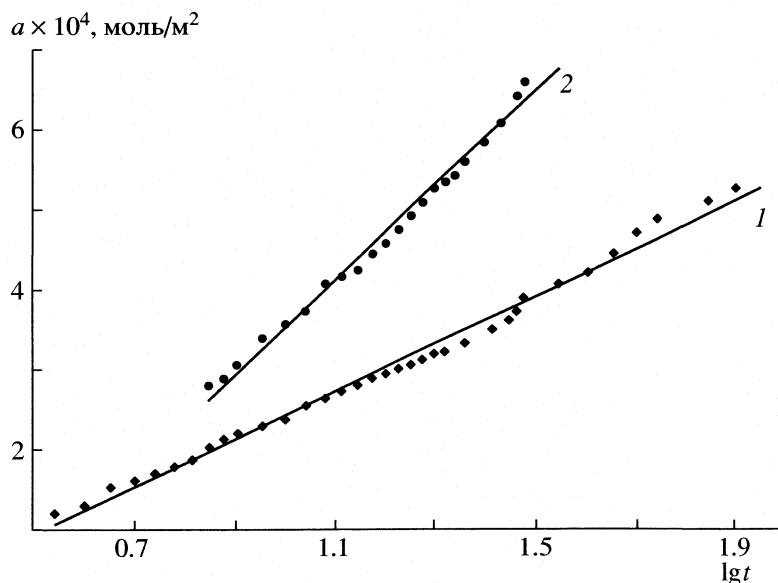


Рис. 4. Кинетические изотермы адсорбции NO_2 в логарифмических координатах на CdTe (1) и твердом растворе $(\text{InSb})_{0,03}(\text{CdTe})_{0,97}$ (2) при $P_{\text{H}} = 8$ Па, $T = 303$ К.

“контролирующей полосы” и вытекающего из него уравнения [6]

$$E_a = RT \ln(t + t_0)/\tau_0$$

(t_0 – поправка, которая находится из тангенса угла наклона кинетических изотерм в координатах $a - \lg t$; $\tau_0 = 1/K_0$ – величина, обратная предэкспоненциальному множителю, имеющая размерность времени) были рассчитаны средние значения энергии активации при различных заполнениях поверхности (величинах a). Они составляют 43–86 кДж/моль.

Отмеченный рост энергии активации и падение теплоты адсорбции с заполнением поверхности подтверждают неоднородный характер поверхности и присутствие на ней различных по силе и энергетическому состоянию активных центров. Об этом же свидетельствуют и результаты исследования кислотно-основных свойств поверхности данных адсорбентов [9]. Выполненные с использованием методов ИК-спектроскопии, определения рН-изоэлектрического состояния, механохимии, кондуктометрического титрования они указали на наличие на поверхности, по крайней мере, четырех типов кислотных центров, ответственными за которые, как и на других алмазоподобных полупроводниках, должны выступать координационно-ненасыщенные атомы с окружающими их вакансионными дефектами (люйсовские центры) и адсорбированные молекулы H_2O , группы OH^- (бренстедовские центры).

С учетом кислотно-основных свойств поверхности адсорбентов, а также электронного строения молекул NO_2 можно предположить, что адсорбция NO_2 , по аналогии с адсорбцией CO_2 [1, 8],

протекает по донорно-акцепторному механизму с преимущественным участием поверхностных атомов А (с более выраженными металлическими свойствами), вакансий атомов В и молекул адсорбата (NO_2), в качестве донора электронов (акцепторы – поверхностные атомы со свободными d - и p -орбиталями). На роль молекулы NO_2 как донора электронов указали результаты измерения электропроводности (σ) в условиях адсорбции NO_2 , выполненного нами и на PbS в работе [10]: по сравнению с вакуумом, в атмосфере NO_2 электропроводность растет.

При различной координационной ненасыщенности поверхностных атомов (и особенно в многокомпонентных системах) возможно образование нескольких связей, отличающихся степенью делокализации электронов и прочностью. Это согласуется с наличием на дифференциальных кривых кондуктометрического титрования исследуемых адсорбентов четырех пиков [9].

Интересно было сопоставить бинарные и четверные компоненты (твердые растворы) системы InSb–CdTe как адсорбенты по отношению к данному газу (NO_2). Здесь обнаружены как сходство в их поведении, так и специфические особенности твердых растворов. На сходство указывают аналогичный вид опытных зависимостей $a_p = f(T)$, $a_T = f(p)$, $a_T = f(t)$, порядок величин адсорбции, термодинамических и кинетических характеристик, одинаковые природа активных центров, механизм и закономерности адсорбционного взаимодействия. Отражением специфических особенностей твердых растворов, как многокомпонентных систем, является наличие экстремумов на диа-

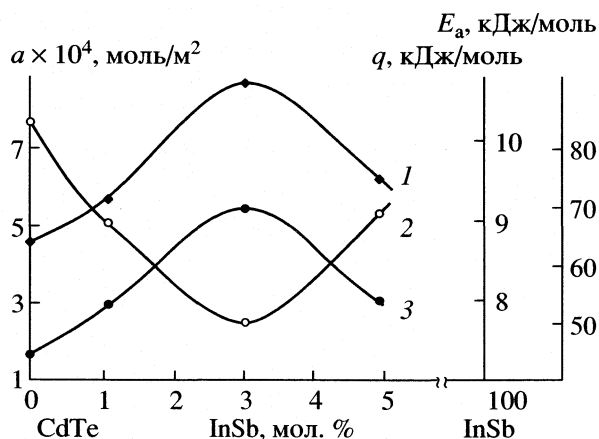


Рис. 5. Зависимости величин адсорбции (1), энергии активации (2) и теплоты (3) адсорбции от состава системы InSb–CdTe при $P_H = 8$ Па и $T = 300$ (1, 3) и 300–358 К (2).

граммах “адсорбционная характеристика – состав” (рис. 5).

Согласно этим диаграммам, максимум адсорбционной активности приходится на твердый раствор, содержащий 3 мол. % InSb. Для него же на зависимости постоянной решетки от состава системы обнаружено отклонение от линейного закона Вегарда [11], что, в согласии с [4], может быть связано с наибольшей дефективностью структуры и координационной ненасыщенностью поверхностных атомов. Действительно, как было показано в [4], при образовании твердых растворов под влиянием атомов-заместителей изменяется степень упорядоченности и дефектности структуры исходных бинарных соединений, а отсюда – изменение координационной ненасыщенности поверхностных атомов и соответственно количе-

ства активных центров и прочности их связи с адсорбатом.

Найденный с помощью диаграмм “адсорбционная характеристика–состав” наиболее активный по отношению к NO₂ компонент системы – твердый раствор (InSb)_{0.03}(CdTe)_{0.97} – использован в качестве материала для сенсора-датчика на микропримеси NO₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. 175 с.
2. Тонкие пленки антимиониды индия. Кишинев: Штиинца, 1989. 162 с.
3. Кировская И.А., Азарова О.П., Шубенкова Е.Г., Дубина О.Н. // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 2. С. 667.
4. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. 160 с.
5. Кировская И.А., Азарова О.П. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1663.
6. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.
7. Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат, 1963. С. 197–199.
8. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. 186 с.
9. Миронова Е.В. // Матер. ХLI Междунар. конф. “Студент и научно-технический прогресс”. Новосибирск, 2003. С. 106–107.
10. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 8. С. 846.
11. Миронова Е.В. // Матер. ХL Междунар. конф. “Студент и научно-технический прогресс”. Новосибирск, 2002. С. 172–173.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 621.039.335

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ РТУТИ ФОТОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2005 г. Ю. В. Вязовецкий

Российский научный центр “Курчатовский институт”, Москва

E-mail: viazov@imp.kiae.ru

Поступила в редакцию 14.07.2004 г.

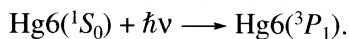
С использованием реакции окисления селективно возбужденных атомов ртути в присутствии бутадиена-1,3 получены следующие изотопы: ^{196}Hg , ^{198}Hg , ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{202}Hg различных концентраций.

Получение изотопов ртути открывает возможности для их применения в прикладной и фундаментальной физике, экологических программах, геологии, а также в фотохимическом производстве изотопов. Основой процесса, используемого в работах, проводимых в РНЦ “Курчатовский институт” является фотохимическая реакция селективно возбужденных резонансным излучением лампы низкого давления с длиной волны $\lambda = 253.7$ нм атомов ртути с кислородом в присутствии бутадиена-1,3. В результате реакции образуется нелетучая окись ртути, обогащенная целевым изотопом.

Изучая сверхтонкую структуру резонансной линии ртути 253.7 нм, Мрозовский в 1932 г. выдвинул идею разделения изотопов фотохимическим методом [1]. Суть его предположений сводилась к следующему. Если смесь паров ртути с кислородом облучать светом ртутной лампы, прошедшим через магнитный фильтр с парами ртути, то возбуждаться и вступать в реакцию окисления будут только определенные изотопы.

Спустя три года Цубер экспериментально проверил идею Мрозовского и установил, что увеличение концентрации изотопов ^{200}Hg и ^{202}Hg достигается при облучении смеси ртутного пара и воздуха светом дуговой ртутной лампы, прошедшим через магнитный фильтр [2].

В основе фотохимического разделения изотопов ртути лежит следующее. При освещении атомов ртути резонансным излучением с длиной волны 253.7 нм, они переходят из основного состояния $6(^1S_0)$ в возбужденное:



В возбужденном состоянии $6(^3P_1)$ атомы ртути обладают избытком энергии 4.86 эВ и, благодаря этому, могут вступить в химическую реакцию, вероятность которой с невозбужденными атомами значительно меньше. Если создать условия, при которых возможно избирательное возбуждение атомов одного из изотопов ртути, то продукт реакции будет обогащен этим изотопом. Для избирательного возбуждения нужно, чтобы в спектре

поглощения ртути были разрешены изотопические компоненты сверхтонкой структуры, а линии излучения, используемые для возбуждения, должны быть достаточно узкими и не возбуждать посторонних изотопов.

В начале 50-х годов Макдональд и Ганнинг также осуществили фотохимическую реакцию окисления ртути [3]. В их установке была предусмотрена прокачка смеси паров ртути с воздухом через реактор, где эта смесь облучалась светом ртутной лампы, содержащей изотоп ^{198}Hg . Поскольку стенки лампы имели температуру 150°C линии излучения сильно самообращались. В экспериментах была получена ртуть, обогащенная по изотопам ^{201}Hg и ^{204}Hg и обедненная по изотопу ^{198}Hg .

В лаборатории Ганнинга решили более подробно исследовать процесс фотохимического разделения изотопов ртути. Исследование этого процесса было начато с изучения спектров излучения и поглощения компонент сверхтонкой структуры резонансной линии ртути 253.7 нм [4]. Используя безэлектродную лампу, содержащую 98% изотопа ^{202}Hg , авторы изучили зависимость поглощения атомами природной ртути излучения лампы от оптической плотности ртутного пара, температуры стенок лампы, частоты возбуждения лампы СВЧ-генератором и от самопоглощения линии излучения в источнике света.

Изучив спектры излучения и поглощения компонент сверхтонкой структуры линии 253.7 нм, Ганнинг пришел к выводу, что отсутствие значительного обогащения в реакциях паров ртути с воздухом и водой связано с образованием в этих системах озона, который окисляет атомы природной ртути. Доказательством этого вывода является также отсутствие обогащения в чистом кислороде. Пертель и Ганнинг в работе [5] предложили использовать в качестве такого акцептора озона или атомарного кислорода один из ненасыщенных

углеводородов бутадиен-1,3 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$). Добавление его в небольших количествах к смеси паров ртути с водой позволило увеличить концентрацию ^{202}Hg в обогащенной окиси до 77%.

Дальнейшее развитие фотохимическая технология разделения изотопов ртути получила в РНЦ “Курчатовский институт”, где были созданы экспериментальная установка и технологии, используемые для выделения изотопов ^{196}Hg , ^{198}Hg , ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{202}Hg . Применение ряда физических и технических решений позволило автоматизировать процесс обогащения, вести его круглосуточно с минимальным привлечением обслуживающего персонала [6]. Технологическая схема установки показана на рис. 1.

Процесс обогащения изотопов ртути на технологической установке протекает следующим образом. В замкнутом циркуляционном контуре установки с помощью компрессора 1 прокачивается смесь кислорода и бутадиена-1,3 (здесь и далее – рабочая смесь). Расход рабочей смеси и ее давление в контуре контролируется с помощью измерителя расхода 2 и газового редуктора 3. Пары ртути из испарителя 5 потоком рабочей смеси выносятся в контур и далее в разделительные ячейки 6. В разделительных ячейках атомы ртути, возбужденные излучением ртутных ламп, вступают в фотохимическую реакцию окисления и в виде окиси оседают на внутренней поверхности ячеек. Селективность процесса обогащения достигается благодаря использованию для возбуждения атомов ртути ламп низкого давления, наполненных ртутью, обогащенной целевым изотопом. Периодически через разделительные ячейки прокачивается водород с помощью устройства 12, возбуждается ВЧ-разряд и окись ртути, обогащенная целевым изотопом, восстанавливается до металла. Металлическая ртуть в виде пара потоком водорода сносится в охлаждаемый сборник изотопов 7. Ртуть, обедненная целевым изотопом, называемая отвалом, оседает в охлаждаемой ловушке 9. В последнем режиме технологического цикла внутренние поверхности реакционных ячеек очищаются от образовавшихся полимеров (производных бутадиена-1,3) при возбуждении ВЧ-разряда в потоке кислорода, поступающего через устройство 13. Переключения газовых потоков при смене режимов работы осуществляют-

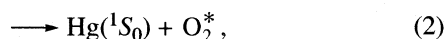
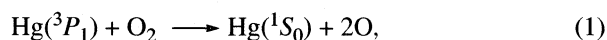
ся с помощью автоматических вентилях В1–В10 с электропневматическим управлением [7].

Фотохимическая реакция окисления ртути кислородом в присутствии бутадиена-1,3

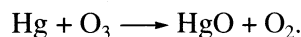
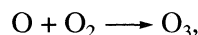
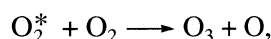
Как упоминалось выше, впервые обогащение ртути каким-либо изотопом в ходе фотохимической реакции было замечено при изучении реакций углеводородов, кислородосодержащих соединений, неорганических веществ и т.п., сенсibilизированных возбужденными атомами ртути [8].

В [8] сообщается об образовании озона – O_3 и окиси ртути – HgO в реакции возбужденных атомов ртути $\text{Hg}(^3P_1)$ с кислородом. Также указывается, что в проточной системе образуется ~60 молекул O_3 на один атом Hg, прошедший зону реакции. Несомненно, что хотя продуктами реакции являются O_3 и HgO , природа первичного акта переноса энергии от возбужденного атома ртути к молекуле кислорода достоверно не известна.

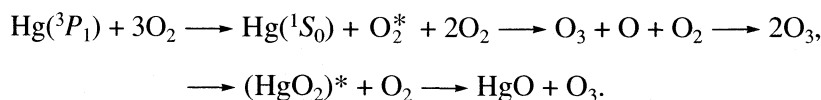
Можно рассматривать следующие первичные процессы (возбужденный атом или молекула обозначается знаком*):



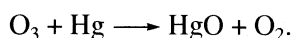
Авторами сделан вывод о том, что реакция окисления ртути протекает через возбужденный комплекс $[\text{HgO}_2]^*$ по реакции (3). Реакция (1) является достаточно эндотермичной и лишь одно столкновение из 10^4 может быть эффективным. Возбужденная молекула кислорода, образующаяся в процессе (2) может вступать во вторичные реакции образования озона



По-видимому, первичными процессами являются процессы (2) и (3) и тогда последовательность реакций предположительно такова:



Кроме того, образующийся в ходе реакций озон легко окисляет атом ртути



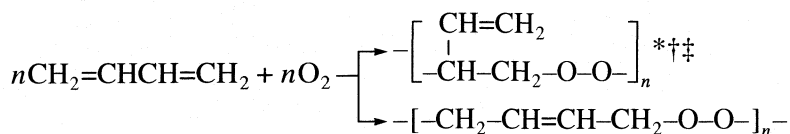
Следует, однако, отметить, что наши эксперименты показали, что в реальных условиях ведения процесса обогащения выход обогащенной ртути в реакции с кислородом крайне мал.

В [9] приведены результаты изучения реакций $Hg(^3P_1)$ с некоторыми диолефинами. Для нас особый интерес представляет реакция с бутадиеном-1,3

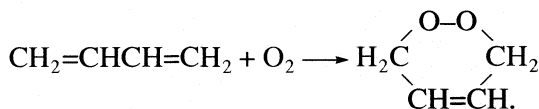


Опыт эксплуатации установки показал, что избыточная подача бутадиена-1,3 в зону фотохимической реакции приводит к образованию полимерных соединений, растворимых в органических растворителях (ацетон, бензин и т.п.).

В литературе [10] приведены реакции бутадиена-1,3 с молекулярным кислородом. Эта реакция может протекать с образованием как полимерных (низкомолекулярных) перекисей – продуктов 1,2 и 1,4 присоединения,



так и перекисных соединений типа аддуктов диенового синтеза



Вероятно, реакция бутадиена-1,3 ($CH_2=CH-CH=CH_2$) с кислородом, сенсибилизированная

ртутью $Hg(^3P_1)$, протекает значительно легче. Производительность установки и селективность процесса обусловлены присутствием в зоне реакции бутадиена-1,3, который весьма активно реагирует с атомарным кислородом и озоном.

Таким образом, фотохимическая реакция возбужденной ртути с кислородом в присутствии бутадиена-1,3 может протекать следующим образом (целевой изотоп имеет индекс Hg^i , примесный – Hg^N):

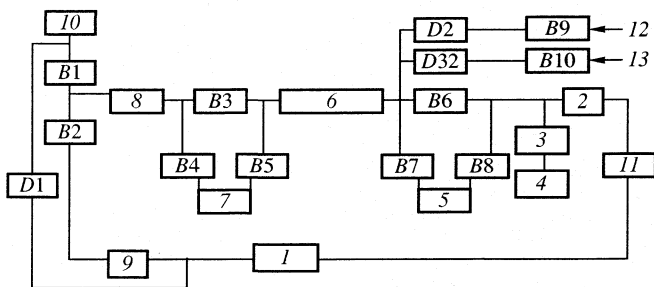


Рис. 1. Технологическая схема установки: 1 – компрессор, 2 – измеритель расхода реагентов, 3 – газовый редуктор, 4 – баллон с реагентами, 5 – испаритель ртути, 6 – реакционные ячейки, 7 – сборник изотопов, 8 – измеритель плотности ртутного пара, 9 – ловушка ртутного пара, 10 – форвакуумный насос, 11 – ручной вентиль, 12 и 13 – напуск кислорода и водорода, B1–B10 – автоматические управляемые вентили; D1–D3 – вентили тонкой регулировки потока.

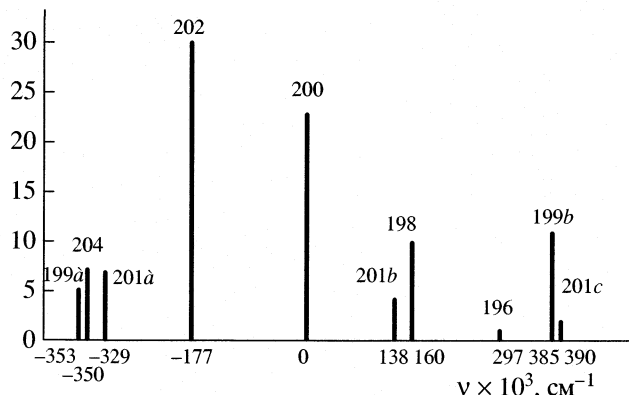
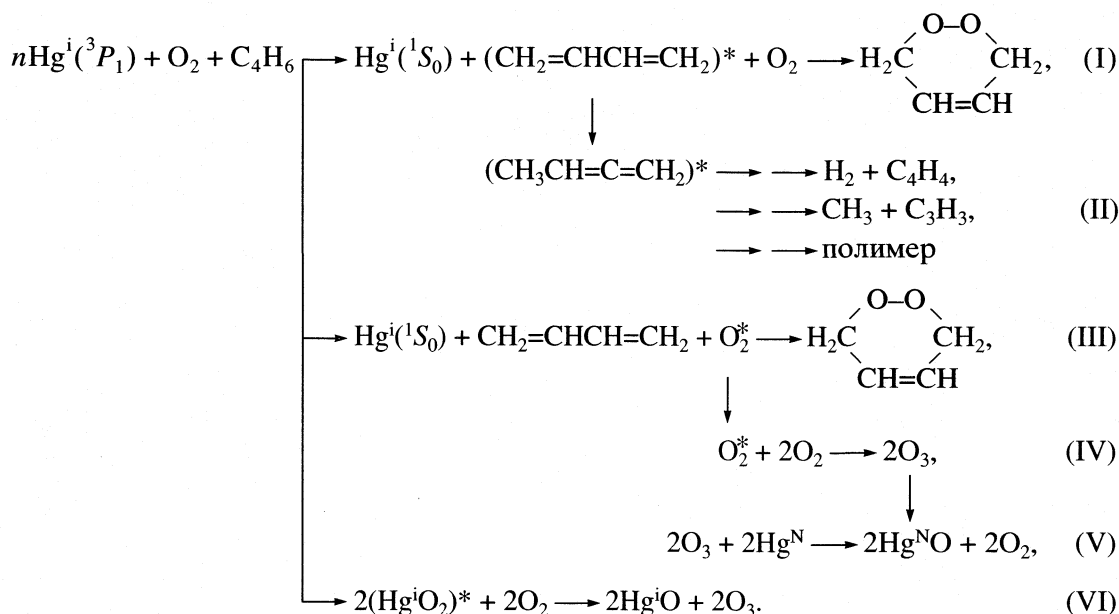


Рис. 2. Сверхтонкая структура резонансной линии ртути 253.7 нм.



При оптимальном соотношении реагентов наряду с процессами (I) и (III), в основном протекает процесс (VI), определяющий обогащение ртути целевым изотопом Hg^i , квантовый выход которого равен 0.01. Как показали наши эксперименты, накопленные в ловушках перекисные соединения весьма взрывоопасны после их обезвреживания. Выход продуктов реакции (II) особенно заметен в случае повышенного содержания в рабочей смеси бутадиена-1,3. В этом процессе помимо водорода и радикалов образуются в значительных количествах вода и полимерные соединения, оседающие на внутренних поверхностях разделительных ячеек и снижающие производительность установки и концентрацию получаемой ртути. В случае избытка кислорода в рабочей смеси в основном протекают процессы (IV) и (V). Накапливающийся в рабочих объемах установки озон заметно поглощает излучение источников света, что приводит к снижению производительности установки, а также в результате процесса (V) к снижению селективности, поскольку озон и атомарный кислород могут окислять и невозбужденные атомы ртути. Оптимальное содержание бутадиена-1,3 в рабочей смеси препятствует накоплению озона и атомарного кислорода в реакционных ячейках, а, следовательно, обеспечивает и производительность, и селективность процесса обогащения.

*Основные факторы,
влияющие на селективность
фотохимической реакции*

Из различных типов фотохимических реакций, которые можно было бы использовать для разделения изотопов ртути (фотодиссоциация ртутных соединений, реакции замещения, реакции присоеди-

динения) все без исключения исследователи останавливались на фотовозбуждении атомарной ртути и осуществлении реакции присоединения. Это, в основном, вызвано структурой резонансной линии ртути с $\lambda = 253.7$ нм, наличием соответствующего источника света с разрешенными изотопными компонентами для селективного возбуждения атомов ртути и относительно большим сечением поглощения линии 253.7 нм атомами ртути, равным 4×10^{-13} см².

Если обратиться к рис. 2, где показана сверхтонкая структура резонансной линии ртути 253.7 нм, нетрудно заметить, что изотопы ^{196}Hg , ^{200}Hg и ^{202}Hg выделяются фотохимическим методом наиболее просто, поскольку их линии поглощения и испускания не перекрываются линиями других изотопов. Линия же поглощения изотопов ^{198}Hg , ^{199}Hg , ^{201}Hg и ^{204}Hg взаимно перекрываются, поэтому, считалось ранее, выделение их фотохимическим методом весьма затруднительно и экономически нецелесообразно. Однако в [11, 12] показано, что, используя различные технологии фотохимического обогащения, можно выделить все изотопы ртути, а в [7] описана эффективная технология выделения изотопа ^{198}Hg из природной смеси.

Для того чтобы фотохимическая реакция атомов ртути была избирательной и привела к разделению изотопов, необходимо выполнение следующих основных условий:

- поглощать свет и переходить в возбужденное состояние должны преимущественно целевые изотопы;
- необходимо присутствие реагента АВ, который реагирует с возбужденным и не реагирует с невозбужденным изотопом (или скорость реакции

для возбужденного изотопа много больше, чем для невозбужденного);

– продукт реакции $Hg^* + AB \rightarrow HgA + B$, обогащенный целевым изотопом, должен быть легко отделен от природной ртути;

– паразитные реакции, которые могут приводить к образованию тех же соединений с невозбужденными атомами ртути (или продукта от них неотделимого), должны быть заторможены.

Для выполнения первого условия нужно, чтобы ширина линий сверхтонкой структуры была меньше расстояния между отдельными компонентами этой структуры (рис. 1). В реальных условиях ведения процесса обогащения близко расположенные компоненты сливаются, и практически наблюдается шесть линий, считая и очень слабую линию изотопа ^{196}Hg . Разрешенными остаются только линии изотопов ^{202}Hg , ^{200}Hg , ^{196}Hg . Основной причиной уширения как линий испускания, так и поглощения, является эффект Доплера. Естественным уширением линии 253.7 нм можно пренебречь, поскольку оно меньше доплеровского уширения на несколько порядков. Давление паров ртути и рабочей смеси в реакционных ячейках выбрано таким, что уширением обусловленным эффектом Хольцмарка и Лоренца, также можно пренебречь. Поскольку расстояние между разрешенными линиями составляет $0.09\text{--}0.177\text{ см}^{-1}$, оказывается возможным избирательно возбуждать изотопы ^{202}Hg , ^{200}Hg и ^{196}Hg , а также группы изотопов (^{199}Hg , ^{201}Hg , ^{204}Hg), (^{198}Hg , ^{201}Hg) и (^{199}Hg , ^{201}Hg). Однако увеличение давления паров ртути или рабочей смеси может вызвать заметное уширение линий, приводящее к ухудшению селективности.

Использованные в наших работах смесь кислорода и бутадиена-1,3, удовлетворяют второму условию селективности, так как скорость их тепловой реакции со ртутью пренебрежимо мала по сравнению с реакцией окисления возбужденных атомов ртути с энергией 4.86 эВ (6^3P_1).

Продуктом фотохимической реакции является окись ртути HgO в твердой фазе, так что отделение ее от паров ртути вполне возможно, и третье условие выполняется.

Анализ изотопного состава обогащенной ртути показывает присутствие в продукте фотохимической реакции значительной доли других изотопов. Примесные изотопы могут появляться в продукте реакции как в результате того, что в ячейку попадает неселективное излучение, так и в результате того, что в ячейке могут происходить различные процессы, приводящие к образованию окиси ртути с изотопным составом близким к изотопному составу сырья (Hg^{NO}).

Процессами, приводящими к появлению Hg^N в обогащенной ртути, могут быть:

1) обычная термическая реакция окисления ртути кислородом (она может происходить как в циркуляционном контуре, так и в реакционных ячейках);

2) передача возбуждения: $Hg^i6(^3P_1) + Hg^N6(^1S_0) \rightarrow Hg^i6(^1S_0) + Hg^N6(^3P_1)$;

3) изотопный обмен: $Hg^iO + Hg^N \rightarrow Hg^NO + Hg^i$;

4) адсорбция ртутного пара на окиси ртути (это свойство ртути адсорбироваться на собственных соединениях);

5) частичная конденсация ртутного пара в ячейках и в подводящих коммуникациях.

Определению влияния термической реакции (процесс 1) окисления ртути кислородом в реальных условиях ведения процесса обогащения было уделено особое внимание. С целью количественного определения влияния термической реакции на потери селективности процесса фотохимического разделения при получении изотопа ^{196}Hg был поставлен следующий опыт. Скорость химической реакции окисления ртути в наших условиях определяется температурой и парциальными давлениями взаимодействующих реагентов, поэтому плотность атомов ртути на входе в реакционные ячейки была увеличена по сравнению с рабочей, а температура реакционных ячеек повышена до 95–100°C. В таких условиях, более благоприятных для протекания термической реакции, установка длительное время работала с выключенными ртутными лампами. Все остальные параметры работы установки были оставлены без изменения. Измеренная производительность установки составила <2% рабочей производительности. Следовательно, скорость образования природной окиси ртути в результате термической реакции при вышеуказанных условиях в десятки раз меньше скорости образования обогащенной по ^{196}Hg окиси ртути, получаемой в результате фотохимической реакции. Влиянием термической реакции поэтому в дальнейшем мы будем пренебрегать.

Поскольку плотность атомов ртути в реакционных ячейках значительно меньше концентрации молекул кислорода и бутадиена-1,3, процессом передачи возбуждения от возбужденного атома ртути к невозбужденному также можно пренебречь (процесс 2). Вероятность передачи возбуждения от атома ртути к молекулам кислорода или бутадиена-1,3 значительно выше, чем вероятность передачи возбуждения к невозбужденному атому ртути. Снятие возбуждения с атома оказывает свое влияние скорее на производительность процесса, чем на его селективность.

Реакции изотопного обмена (процесс 3) могли бы оказывать существенное влияние на эффективность работы установки в целом. Ранее предполагалось, что образовавшаяся и осевшая на стенки реакционных ячеек окись ртути является

соединением нестойким, особенно под интенсивным УФ-облучением. Проведенные на установке эксперименты показали, что образующаяся окись ртути достаточно устойчива, даже под действием излучения с длиной волны 253.7 нм.

Следует обратить внимание, что эксперименты, выводы и рассуждения, упомянутые в этой работе, были выполнены в условиях реально работающей установки, то есть при плотности атомов, мощности источников света и других показателях, определяющих эффективную работу установки.

Таким образом, используя фотохимическую реакцию ртути с кислородом в присутствии бутадиена-1,3 и изучив влияние различных факторов на селективность процесса обогащения, на автоматической установке, созданной в РНЦ "Курчатовский институт", были получены следующие изотопы: ^{196}Hg (2–97%), ^{198}Hg (80–98%), ^{199}Hg (80–90%), ^{200}Hg (80–98.5%), ^{202}Hg (80–99.5%). Фотохимический метод занял лидирующие позиции в многообразии технологий получения изотопов ртути благодаря своей эффективности, особенно при получении высокообогащенных изотопов ртути, а также изотопов средних концентраций в значительных количествах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mrowzowski S.* // *Z. für Phys.* 1932. № 78. S. 826.
2. *Zuber K.* // *Nature.* 1935. V. 136. P. 796.
3. *McDonald C.C., Gunning H.E.* // *J. Chem. Phys.* 1952. V. 20. № 11. P. 1817.
4. *Osborn K.R., McDonald C.C., Gunning H.E.* // *Ibid.* 1957. V. 26. № 1. P. 124.
5. *Pertel R., Gunning H.E.* // *Ibid.* 1957. V. 26. № 2. P. 219.
6. *Баранов В.Ю.* Изотопы. М.: ИздАТ, 2000. С. 373.
7. *Viazovetski Y.V., Senchenkov A.P.* // *J. of Technical Physics.* 1998. V. 68. № 1. P. 67.
8. *Дж. Калверт, Дж. Питс.* Фотохимия. М.: Мир, 1968. С. 91.
9. *Collin J., Lossing F.P.* // *Can J. Chem.* 1957. V. 35. P. 778.
10. *Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А.* Начала органической химии. М.: Химия, 1969. Ч. I. С. 294.
11. *Вязовецкий Ю.В.* Способ фотохимического разделения изотопов ртути. Патент России. № 2074018 // 1993. В01D 59/34.
12. *Вязовецкий Ю.В.* Способ фотохимического разделения изотопов ртути. Патент России. № 2074017 // 1993. В01D 59/34.

Сдано в набор 17.01.2005 г.

Подписано к печати 11.05.2005 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 8.9 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.0

Тираж 366 экз.

Зак. 389

Учредитель Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерперидика"

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6