

ISSN 0044-4537

Том 81, Номер 8

Август 2007



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.naukaran.ru>
<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 81 № 8 2007 Август

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. Полторац, А.Я. Розовский,
Р.З. Сагдеев, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова,
Н.Ф. Степанов (*заместитель главного редактора*),
С.Ф. Тимашев, Ю.К. Товбин, В.П. Чижков, В.Д. Ягодковский

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: 119049 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство “Наука”»

© Российская академия наук, 2007 г.
© Редакция “Журнала физической химии” (составитель), 2007 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 81, номер 8, 2007

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические свойства кристаллического фосфата $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в области от $T \rightarrow 0$ до 665 К

*В. И. Петьков, А. В. Маркин, Т. А. Быкова, В. Н. Лошкарев,
М. В. Суханов, Н. Н. Смирнова*

1351

Термодинамический расчет фазовых равновесий в системе неодим–барий–медь–кислород. Модель фазы $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$

В. А. Лысенко

1358

Температуры плавления и кипения соединений в гомологических рядах моногалоген-*n*-алканов

М. Ф. Болотников, Ю. А. Неручев

1364

Субсолидусная область и температура эвтектики в некоторых бинарных системах

Г. К. Моисеев, А. Л. Ивановский

1370

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Зависимость скорости окисления тетрацена синглетным кислородом в смешанных растворителях 1,4-диоксан–вода и пиридин–вода от концентрации воды

Е. А. Венедиктов, Е. Ю. Туликова

1375

О природе промежуточного соединения в реакции $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}_2$

*Г. Л. Григорян, П. С. Гукасян, А. И. Мартирян,
А. А. Бегларян, Г. С. Григорян*

1379

Каталитические свойства системы $\text{InSb}-\text{CdTe}$ в гидрировании оксида углерода

И. А. Кировская, Е. В. Миронова, Т. Л. Рудько

1385

Кинетика и механизм окисления изопропанола в системе пероксид водорода–ванадат-ион–пиразин-2-карбоновая кислота

В. Б. Ромах, Ю. Н. Козлов, Г. Зюсс-Финк, Г. Б. Шульпин

1389

Акустическая эмиссия при реакциях разложения твердое тело–жидкость

С. Н. Сакиев, Ш. Ш. Азимов, А. Лакаев, Ф. Чориев

1398

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Новый способ описания концентрационной зависимости коэффициентов диффузии сильных электролитов в водных растворах при 298.15 К

Е. М. Кузнецова

1402

Энтальпия растворения сапонины тигогенина в диоксане и температурная зависимость его теплоемкости

*Ш. Б. Касенова, Ж. К. Тухметова, А. Ж. Абильдаева, Г. Хабдолда,
Б. К. Касенов, Б. И. Тулеуов, С. М. Адекенов*

1410

Термохимия растворения DL- α -аланилглицина и DL- α -аланил-DL- α -аланина в смесях вода–органический растворитель при 298.15 К

В. И. Смирнов, И. Н. Межевой, В. Г. Баделин

1414

Кислотные свойства бензодиамилоксильных и тиadiaзольных производных порфиразина в системе $\text{H}_2\text{L}-(\text{K}[2.2.2])\text{OH}-\text{DMCO}$

В. Б. Шейнин, Ю. Б. Иванова

1419

Молекулярно-динамическое моделирование мицеллярных агрегатов в водных растворах хлорида гексадецилтриметиламмония с добавками низкомолекулярных веществ	1425
<i>А. А. Ванин, Е. М. Пиотровская, Н. А. Смирнова</i>	
Твердофазный полиморфизм в <i>n-n</i> -гексилокси- и <i>n-n</i> -гептилоксibenзойных кислотах	1432
<i>Л. А. Носикова, З. А. Кудряшова, Л. Д. Исхакова, А. Ю. Цивадзе</i>	
Ассоциация молекул в смеси диметилсульфоксид–нитрометан по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света и квантово-химических расчетов	1437
<i>А. С. Краузе, М. Т. Хатмуллина, Л. В. Рабчук</i>	

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Влияние предварительной адсорбции воды на адсорбцию паров органических растворителей на фуллереновых материалах	1442
<i>В. В. Самонин, В. Ю. Никонова, Е. А. Спиридонова</i>	
Влияние оптического облучения на сорбционные свойства фуллереновых материалов	1447
<i>В. В. Самонин, В. Ю. Никонова, Е. А. Спиридонова</i>	

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Поверхностное натяжение олова и его сплавов со свинцом	1453
<i>Б. Б. Алчагиров, О. И. Куршев, Т. М. Таова</i>	
Адсорбция бинарных систем газ–вода в углеродных микропорах. Компьютерное моделирование	1458
<i>В. В. Сизов, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская</i>	
Колебания концентрации и размеров зерен ионита, возникающие при сорбции аминокислот	1466
<i>Н. А. Тихонов</i>	
Сорбция фосфат-ионов на оксигидроксидах Fe(III), Zr(IV) и Cr(III) из водных растворов электролитов	1473
<i>С. И. Печенюк, Ю. П. Семушина</i>	
Изменение размеров частиц высокодисперсной палладиевой черни в солянокислых растворах при повышенных температурах	1479
<i>О. В. Белоусов, Л. И. Дорохова, Л. А. Соловьев, С. М. Жарков</i>	
Движение агломератов на поверхности воды при образовании кристаллогидратов метана	1483
<i>И. В. Мелихов, Ю. Ф. Макогон, Е. Ф. Симонов, В. Е. Божевольнов</i>	

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Разделение смесей сильных электролитов сорбцией на ионитах и определение коэффициента однократного разделения	1490
<i>В. И. Горшков, Н. Б. Ферпонтов</i>	
Термодинамическая оценка минимальной энергии и полезной работы разделения при концентрировании примесей и глубокой очистке веществ в идеальном каскаде	1496
<i>В. П. Чижков, В. Н. Бойцов</i>	

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Анализ принципов теории растворения металлов в электролитах в анодной области	1502
<i>Ю. А. Попов</i>	

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Исследование агрегации и фотовыцветания мероцианина-540
методом резонансного светорассеяния

*Е. А. Кожина, А. М. Тихомиров, Л. А. Козырь,
А. А. Кягова, А. Я. Потапенко*

1511

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Гидратация–дегидратация сывороточного альбумина человека
по данным изотермической калориметрии и ИК-спектроскопии

В. А. Сироткин, Д. В. Королев, А. Е. Силакова

1518

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Расчет теплоемкости системы декан-1-ол–*n*-декан по вязкости

Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер

1524

Учет влияния размерного фактора в расчетах объемного
заполнения узких цилиндрических пор МСМ-41

Ю. К. Товбин, А. Г. Петухов

1527

ХРОНИКА

К 100-летию со дня рождения А.Ф. Капустинского

1530

К 100-летию со дня рождения И.В. Петрянова-Соколова

1533

К сведению читателей и авторов

1536

Сдано в набор 14.02.2007 г.

Подписано к печати 04.06.2007 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 7.9 тыс.

Уч.-изд. л. 25.1

Бум. л. 12.0

Тираж 324 экз.

Зак. 374

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Академиздатцентр “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

Отпечатано в ППП «Типография “Наука”», 121099, Москва, Шубинский пер., 6

Contents

Vol. 81, No. 8, 2007

Simultaneous English language translation of the journal is available from Pleiades Publishing, Ltd.
Distributed worldwide by Springer. *Russian Journal of Physical Chemistry A* ISSN 0036-0244.

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- The Thermodynamic Properties of Crystalline $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ Phosphate from $T \rightarrow 0$ to 665 K
*V. I. Pet'kov, A. V. Markin, T. A. Bykova, V. N. Loshkarev,
M. V. Sukhanov, and N. N. Smirnova* 1351
- Thermodynamic Calculations of Phase Equilibria
in the Neodymium–Barium–Copper–Oxygen System:
A Model of the $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ Phase
V. A. Lysenko 1358
- The Melting and Boiling Points of Compounds in Homologous Series
of Monohalogenated *n*-Alkanes
M. F. Bolotnikov and Yu. A. Neruchev 1364
- The Subsolidus Region and Eutectic Temperature in Some Binary Systems
G. K. Moiseev and A. L. Ivanovskii 1370
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- The Rate of Tetracene Oxidation with Singlet Oxygen in 1,4-Dioxane–Water
and Pyridine–Water Mixed Solvents as a Function of Water Concentration
E. A. Venediktov and E. Yu. Tulikova 1375
- The Nature of the Intermediate Compound Formed in the $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}_2$ Reaction
*G. L. Grigoryan, P. S. Gukasyan, A. I. Martiryan,
A. A. Beglaryan, and G. S. Grigoryan* 1379
- The Catalytic Properties of the InSb–CdTe System
in the Hydrogenation of Carbon Monoxide
I. A. Kirovskaya, E. V. Mironova, and T. L. Rud'ko 1385
- The Kinetics and Mechanism of Oxidation of Isopropanol
in the Hydrogen Peroxide–Vanadate Ion–Pyrazine-2-carboxylic Acid System
V. B. Romakh, Yu. N. Kozlov, G. Suss-Fink, and G. B. Shul'pin 1389
- Acoustic Emission in Solid–Liquid Decomposition Reactions
S. N. Sakiev, Sh. Sh. Azimov, A. Lakaev, and F. Choriev 1398
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- A New Method for Describing the Concentration Dependence
of the Diffusion Coefficients of Strong Electrolytes
in Aqueous Solutions at 298.15 K
E. M. Kuznetsova 1402
- Enthalpy of Solution of Tigogenin Saponin in Dioxane
and the Temperature Dependence of Its Heat Capacity
*Sh. B. Kasenova, Zh. K. Tukhmetova, A. Zh. Abil'daeva, G. Khabdolda,
B. K. Kasenov, B. I. Tuleuov, and S. M. Adekenov* 1410
- The Thermochemical Characteristics of Solution of DL- α -Alanylglycine
and DL- α -Alanyl-DL- α -alanine in Water–Organic Solvent Mixtures at 298.15 K
V. I. Smirnov, I. N. Mezhevoi, and V. G. Badelin 1414
- The Acid Properties of Benzodiamyloxyl and Thiadiazole Porphyrizine Derivatives
in the $\text{H}_2\text{L}-(\text{K}[2.2.2])\text{OH}-\text{DMSO}$ System
V. B. Sheinin and Yu. B. Ivanova 1419

A Molecular Dynamics Simulation of Micellar Aggregates in Aqueous Solutions of Hexadecyltrimethylammonium Chloride with Admixtures of Low-Molecular-Weight Substances <i>A. A. Vanin, E. M. Piotrovskaya, and N. A. Smirnova</i>	1425
Solid-Phase Polymorphism of <i>p-n</i> -Hexyloxy- and <i>p-n</i> -Heptyloxybenzoic Acids <i>L. A. Nosikova, Z. A. Kudryashova, L. D. Iskhakova, and A. Yu. Tsivadze</i>	1432
Molecular Association in Dimethyl Sulfoxide–Nitromethane Mixtures: Raman Spectroscopy and Quantum-Chemical Calculations <i>A. S. Krauze, M. T. Khatmullina, and L. V. Rabchuk</i>	1437

PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCCLUSERS AND NANOMATERIALS

The Influence of the Preliminary Adsorption of Water on the Adsorption of Organic Solvent Vapors on Fullerene Materials <i>V. V. Samonin, V. Yu. Nikonova, and E. A. Spiridonova</i>	1442
The Influence of Optical Irradiation on the Sorption Properties of Fullerene Materials <i>V. V. Samonin, V. Yu. Nikonova, and E. A. Spiridonova</i>	1447

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Surface Tension of Tin and Its Alloys with Lead <i>B. B. Alchagirov, O. I. Kurshev, and T. M. Taova</i>	1453
Adsorption of Gas–Water Binary Systems in Carbon Micropores: Computer Simulation <i>V. V. Sizov, E. M. Piotrovskaya, and E. N. Brodskaya</i>	1458
Oscillations of the Concentration and Size of Zeolite Grains during Sorption of Amino Acids <i>N. A. Tikhonov</i>	1466
Sorption of Phosphate Ions on Iron(III), Zirconium(IV), and Chromium(III) Oxide-hydroxides from Aqueous Electrolyte Solutions <i>S. I. Pechenyuk and Yu. P. Semushina</i>	1473
Change in the Particle Size of Highly Dispersed Palladium Black in Hydrochloric Acid Solutions at Elevated Temperatures <i>O. V. Belousov, L. I. Dorokhova, L. A. Solov'ev, and S. M. Zharkov</i>	1479
Motion of Agglomerates on the Surface in the Course of Formation of Methane Hydrate Crystals <i>I. V. Melikhov, Yu. F. Makogon, E. F. Simonov, and V. E. Bozhevov'nov</i>	1483

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Separation of Strong Electrolyte Mixtures by Sorption on Ion Exchangers and the Determination of a Single-Step Separation Factor <i>V. I. Gorshkov and N. B. Ferapontov</i>	1490
Thermodynamic Estimate of the Minimal Energy and Useful Work of Separation during Impurity Concentration and Deep Purification of Substances in an Ideal Cascade <i>V. P. Chizhkov and V. N. Boitsov</i>	1496

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Analysis of Principles of the Theory of Metal Dissolution in Electrolytes in the Anode Region <i>Yu. A. Popov</i>	1502
---	------

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Aggregation and Photobleaching of Merocyanine 540
as Probed by Resonance Light Scattering

*E. A. Kozhina, A. M. Tikhomirov, L. A. Kozyr',
A. A. Kyagova, and A. Ya. Potapenko*

1511

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Hydration–Dehydration of Human Serum Albumin
as Studied by Isothermal Calorimetry and IR Spectroscopy

V. A. Sirotkin, D. V. Korolev, and A. E. Silakova

1518

SHORT COMMUNICATIONS

Heat Capacity Calculations for the Decan-1-ol–*n*-Decane System from Viscosity Data

E. D. Totchasov, M. Yu. Nikiforov, and G. A. Al'per

1524

Size Factor in Calculations of the Volume Filling of Narrow Cylindrical Pores in MSM-41

Yu. K. Tovbin and A. G. Petukhov

1527

CHRONICLE

To the 100th Birthday of Anatolii Fedorovich Kapustinskii

1530

To the 100th Birthday of Igor' Vasil'evich Petryanov-Sokolov

1533

Information for the authors

1536

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 544.31.031:546.185

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
ФОСФАТА $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ В ОБЛАСТИ ОТ $T \rightarrow 0$ ДО 665 К**

© 2007 г. В. И. Петьков*, А. В. Маркин*, Т. А. Быкова*, В. Н. Лошкарев**, М. В. Суханов*,
Н. Н. Смирнова*

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

**Российский Федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт
экспериментальной физики, Саров
E-mail: petkov@uic.nnov.ru

Поступила в редакцию 23.05.2006 г.

Методами прецизионной адиабатической вакуумной и динамической сканирующей калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости кристаллического фосфата $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в области 7–665 К. Низкотемпературная зависимость теплоемкости проанализирована на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая и ее мультифрактального обобщения, в результате сделано заключение о характере гетеродинамичности структуры. По полученным экспериментальным данным вычислены стандартные термодинамические функции $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ для области от $T \rightarrow 0$ до 665 К. Используя стандартную абсолютную энтропию $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, рассчитана стандартная энтропия его образования из простых веществ при 298.15 К.

Фосфат $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ принадлежит к обширному семейству неорганических соединений с каркасной структурой типа $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) [1]. Интерес к стронций-цирконий фосфату обусловлен тем, что он обладает высокой температурой плавления ($T_{\text{пл}} > 1973$ К), низким значением коэффициента термического расширения [2], образует твердые растворы с другими NZP-соединениями в широкой области составов, что позволяет прогнозировать составы керамик с регулируемыеми, в том числе ультрамалыми коэффициентами термического расширения [1]. Кроме того, синтетические кристаллические минералоподобные вещества-матрицы со структурой NZP могут надежно фиксировать радионуклиды стронция (^{90}Sr) и других элементов, содержащихся в отходах ядерных технологий [3].

Стандартные термодинамические характеристики NZP-материалов необходимы для оптимизации процессов их синтеза, построения фазовых диаграмм и физико-химического анализа модельных систем с их участием.

Ранее авторами [4] проводились калориметрические исследования нескольких соединений $\text{M}_{0.5}\text{L}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NZP-типа, в том числе и фосфата $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. Для определения инкремента энтальпии [$H^\circ(T) - H^\circ(298)$] использован метод “dgor”-калориметрии. Температурные зависимости теплоемкости в интервале температур 300–850 К определены дифференцированием соответствующих уравнений температурной зависимости инкремента энтальпии. Точность определения теплоемкости фосфатов в работе не при-

водится, что затрудняет сравнение результатов и комплексное их рассмотрение для последующих расчетов. Известно, что метод “dgor”-калориметрии значительно уступает по точности определения C_p° адиабатической вакуумной калориметрии, причем погрешность определения истинной теплоемкости, полученной дифференцированием уравнений зависимости инкремента энтальпии от температуры, в несколько раз может превышать ошибку экспериментальных данных по энтальпии.

Настоящая работа продолжает исследование стандартных термодинамических свойств NZP-фосфатов [5] и посвящена высокоточному калориметрическому изучению температурной зависимости теплоемкости кристаллического фосфата $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в области температур 7–665 К, оценке характера гетеродинамичности структуры по рассчитанному значению фрактальной размерности D , расчету по полученным экспериментальным данным стандартных термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, [$H^\circ(T) - H^\circ(0)$], $S^\circ(T)$ и [$G^\circ(T) - H^\circ(0)$] для области от $T \rightarrow 0$ до 665 К, а также определению стандартной энтропии его образования из простых веществ при 298.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики изученного образца. При синтезе фосфата $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в качестве исходных реагентов использовали реактивы квалификации “х.ч.”: нитрат стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, оксихлорид циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и фосфорную кислоту H_3PO_4 . В процессе получения в 1 М раствор оксихлорида

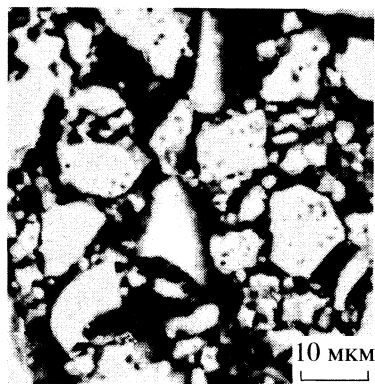


Рис. 1. Микроструктура образца $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

циркония (для предотвращения гидролиза его растворяли в подкисленной соляной кислотой дистиллированной воде) добавляли стехиометрическое количество нитрата стронция. Затем при постоянном перемешивании при 353 К приливали 1 М раствор фосфорной кислоты, взятый также в соответствии со стехиометрией фосфата. Образовавшийся при нагревании гель высушивали при 363 К, подвергали термообработке в условиях свободного доступа воздуха при 873, 1073 и 1473 К не менее 20 ч на каждой стадии. Поэтапный нагрев чередовали с диспергированием.

Синтезированный образец представлял собой белый поликристаллический порошок. Состав и строение полученного фосфата подтверждены методами рентгенофазового, электронного микронзондового и ИК-спектроскопического анализа.

Рентгенограмма образца записана на дифрактометре ДРОН-3.0 в $\text{CuK}\alpha$ -фильтрованном излучении в диапазоне углов 2θ от 10 до 50 град. Набор межплоскостных расстояний сопоставлен с данными, приведенными в [6]. На рентгенограмме присутствовали рефлексы отражения, характерные лишь для $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. По результатам индирования рентгенограммы этого фосфата методом наименьших квадратов рассчитаны параметры его элементарной ячейки (пространственная группа симметрии $R\bar{3}$): $a = 8.701(1) \text{ \AA}$, $c = 23.370(4) \text{ \AA}$, $V = 1532.2(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$.

Химический состав и однородность образца контролировали с помощью растрового электронного микроскопа CamScan MV-2300 (VEGA TS 5130MM), оснащенного YAG детекторами вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором с полупроводниковым Si(Li) детектором Link INCA ENERGY-200C. Для расчета состава использовали метод PAP-коррекции. Результаты электронно-зондового анализа показали, что образец является однородным, состоит из кристал-

литов размером от 1 до 50 мкм (рис. 1), его состав отвечает формуле $\text{Sr}_{0.50(2)}\text{Zr}_{1.95(5)}\text{Hf}_{0.02(0)}\text{P}_{3.03(4)}\text{O}_{12}$ и соответствует теоретическому с учетом погрешности метода. При этом найдено (мас. %): Sr – 8.57(3), Zr – 34.80(9), Hf – 0.70(0), P – 18.36(2), O – 37.56; вычислено: Sr – 8.57, Zr – 35.69, P – 18.18, O – 37.56.

Функциональный состав полученного образца подтверждают результаты ИК-спектроскопического анализа. ИК-спектр поглощения образца, приготовленного методом тонкодисперсных пленок на подложке из KBr, записан на спектрофотометре Specord-75-IR в диапазоне частот 1400–400 см^{-1} : в спектре отсутствуют полосы поглощения, которые могут быть связаны с присутствием пиррофосфатных групп. По положению и форме полос поглощения он подобен опубликованному в [6] и типичен для ортофосфатов.

Аппаратура и методика измерений. Для изучения температурной зависимости теплоемкости C_p° фосфата $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в области 7–340 К применяли теплофизическую полностью автоматизированную установку БКТ-3 – адиабатический вакуумный калориметр, сконструированный и изготовленный в АОЗТ “Термис” (пос. Менделеево Московской области). Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в публикациях [7, 8]. Поверку надежности работы калориметра осуществляли измерениями C_p° эталонных образцов особо чистой меди, корунда и бензойной кислоты марки К-2. В результате установили, что аппаратура и методика измерений позволяют получать C_p° веществ с погрешностью $\pm 2\%$ до 15 К, $\pm 0.5\%$ в интервале 15–40 К и $\pm 0.2\%$ в области 40–340 К. Абсолютная погрешность измерений температуры составляла 5×10^{-3} К в соответствии с МТШ-90.

В области 330–665 К для изучения $C_p^\circ = f(T)$ использовали автоматизированный термоаналитический комплекс, работающий по принципу тройного теплового моста – дифференциальный сканирующий калориметр (АДКТТМ) [9, 10]. Надежность работы калориметра проверяли измерениями теплоемкости стандартных образцов синтетического корунда, меди особой чистоты, температур и энтальпий плавления индия, олова и свинца. В результате установили, что аппаратура позволяет проводить измерения C_p° веществ с погрешностью $\pm 2\%$ во всем интервале температур.

Результаты измерений. Теплоемкость образца $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ изучена в интервале от 7 до 665 К. Массы его, помещенные в калориметрические ампулы адиабатического вакуумного и динамического калориметров, составляли 1.1073×10^{-3} и 0.6076×10^{-3} кг соответственно. В двух сериях, от-

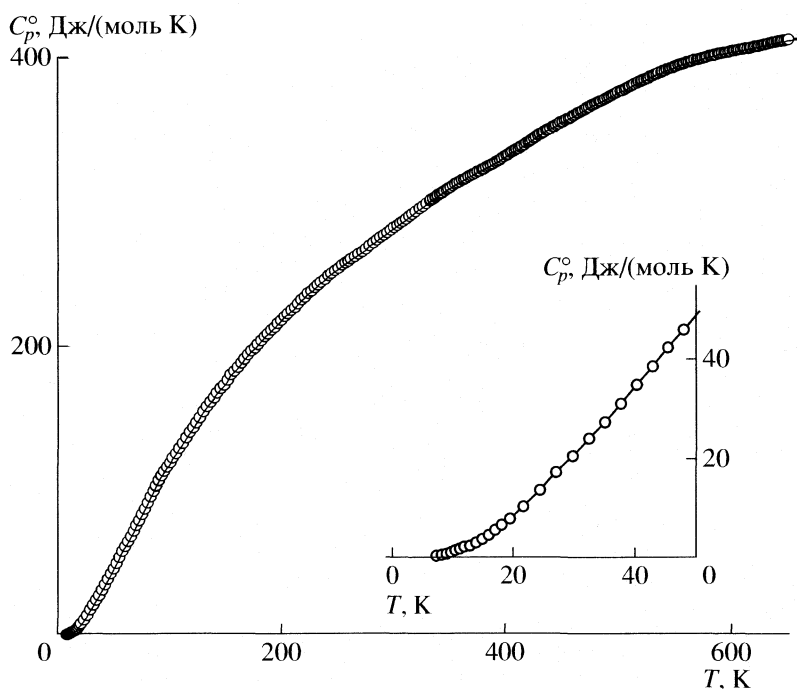


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости кристаллического $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

ражающих последовательность измерений C_p° в области 7–340 К в адиабатическом вакуумном калориметре, получено 130 экспериментальных значений C_p° ; измерения C_p° в области 330–665 К осуществляли в динамическом калориметре при средней скорости нагрева ампулы с веществом 0.025 К/с. Все экспериментальные значения C_p° представлены в табл. 1.

Поскольку теплоемкость в интервале 330–340 К измеряли также и в адиабатическом вакуумном калориметре с погрешностью $\pm 0.2\%$, а условия измерения в динамическом калориметре подбирали так, чтобы в указанном интервале температур значения C_p° , полученные на обоих калориметрах, совпадали, то полагали, что при $T > 340$ К величина C_p° определяется с погрешностью 0.5–1.5%. Теплоемкость исследуемого образца во всей изученной области составляла от 30 до 65% суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Усреднение экспериментальных точек C_p° проводили в виде степенных и полупологарифмических полиномов с помощью специальных компьютерных программ так, чтобы среднеквадратичное отклонение их от усредненной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало погрешности измерений теплоемкости. Так, например, в области 20–70 К полином имел вид

$$C_p^\circ(T) = 21.221 + 38.686 \ln(T/30) + 20.134 (\ln(T/30))^2 + 30.380 (\ln(T/30))^3 + 26.838 (\ln(T/30))^4 - 103.842 (\ln(T/30))^5 + 63.024 (\ln(T/30))^6.$$

Относительное отклонение экспериментальных значений C_p° от рассчитанных по подобранной полиномиальной зависимости не превышало 0.5%. В интервале 200–300 К значения теплоемкости описывались с погрешностью не более 0.16% уравнением вида

$$C_p^\circ(T) = 1.19009 \times 10^4 - 2.48594 \times 10^2 T + 2.11955 T^2 - 9.21642 \times 10^{-3} T^3 + 2.12928 \times 10^{-5} T^4 - 2.40464 \times 10^{-8} T^5 + 9.60986 \times 10^{-12} T^6.$$

Экспериментальные точки C_p° и усредняющая кривая $C_p^\circ = f(T)$ представлены на рис. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Как видно из рис. 2, теплоемкость C_p° кристаллического фосфата $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ плавно увеличивается с ростом температуры и не имеет каких-либо особенностей. Вид кривой $C_p^\circ = f(T)$, а именно изменение теплоемкости с

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) кристаллического $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = 511.17$ г/моль)

T, K	$C_p^\circ(T)$	T, K	$C_p^\circ(T)$	T, K	$C_p^\circ(T)$	T, K	$C_p^\circ(T)$	T, K	$C_p^\circ(T)$	T, K	$C_p^\circ(T)$
Серия 1		97.96	119.5	243.21	252.5	358.4	314	458.1	358	563.0	396
7.28	0.513	100.40	122.8	246.21	254.1	360.4	315	460.0	359	564.5	396
8.12	0.767	103.14	125.9	249.33	256.1	362.4	316	463.6	361	566.5	397
8.96	0.878	106.18	129.3	252.31	257.6	364.4	317	465.4	362	568.3	397
9.72	1.20	109.21	132.8	255.37	259.0	366.4	318	467.2	362	570.1	397
10.45	1.66	112.24	136.8	257.43	260.2	368.4	318	470.8	364	573.7	398
11.18	1.97	115.26	140.7	260.77	261.8	370.5	319	472.6	365	575.5	398
11.92	2.32	118.29	143.5	264.10	263.8	372.5	320	474.4	366	577.3	399
12.84	2.62	121.31	147.1	267.42	265.4	374.5	321	476.2	366	579.1	399
13.88	3.24	124.33	150.4	270.72	267.2	376.5	322	478.0	367	582.8	400
14.91	3.92	127.35	154.6	274.01	269.4	378.6	322	481.5	368	584.7	400
15.95	4.75	130.36	158.0	277.28	271.4	380.5	323	483.4	369	586.5	401
17.00	5.800	133.38	160.9	280.54	273.3	382.6	324	485.2	370	588.4	401
18.07	6.799	136.39	164.3	283.75	275.1	384.6	325	488.8	371	590.3	401
19.47	8.058	139.40	167.6	286.96	276.8	386.6	326	490.6	372	592.1	402
21.69	10.51	142.41	170.7	290.13	278.5	388.6	326	492.4	372	595.8	402
24.40	13.85	145.41	173.1	293.10	280.2	390.6	328	494.2	374	597.7	402
27.05	17.51	148.40	176.5	296.21	282.0	392.6	329	496.0	374	601.4	403
29.70	20.81	151.40	180.2	299.34	283.8	394.5	329	497.8	375	603.2	403
32.33	24.26	154.39	182.4	301.80	285.2	396.4	331	500.3	376	605.1	403
34.94	27.56	157.38	185.2	304.50	286.5	398.3	331	502.1	376	606.9	404
37.54	31.24	160.36	188.1	307.04	288.0	400.2	332	504.2	377	608.7	404
40.14	35.11	163.36	191.0	310.18	289.9	402.1	333	507.5	378	610.6	404
42.72	38.82	166.34	193.8	313.00	291.3	403.9	334	508.9	379	612.4	404
45.29	42.58	169.31	196.7	316.10	293.2	405.7	335	510.7	380	614.5	405
47.86	46.22	172.29	198.5	319.61	295.1	407.5	336	512.5	380	617.7	405
50.42	50.03	175.25	201.4	322.76	296.8	409.3	336	514.7	381	619.5	406
52.96	54.25	178.19	203.8	325.90	298.5	412.8	338	516.6	382	621.3	406
55.50	58.44	181.14	206.5	329.30	300.6	414.6	339	518.4	382	623.0	406
58.03	61.70	184.09	208.6	331.84	301.8	416.3	340	519.7	383	624.8	407
60.57	65.25	187.04	211.3	334.61	303.3	418.1	340	523.6	384	626.6	407
63.21	68.80	189.99	212.9	336.40	304.2	419.8	341	525.2	385	628.4	407
65.75	72.56	192.94	215.9	339.60	305.9	423.4	343	527.0	385	630.1	408
68.26	76.47	195.88	218.1	341.97	306.9	425.2	344	528.8	386	633.7	408
70.78	79.79	198.81	220.8	Серия 3		428.7	346	530.6	387	635.4	408
73.32	83.99	201.75	222.7	330.1	301	430.5	347	532.4	387	637.2	409
75.86	87.90	204.68	224.8	332.1	302	432.4	348	534.2	388	640.8	409
78.39	91.94	207.60	227.0	334.1	303	434.2	349	536.5	389	642.7	409
80.92	96.07	210.59	229.5	336.2	304	436.0	349	539.7	390	644.5	410
83.45	100.1	213.60	232.1	338.2	305	437.9	350	543.3	391	646.4	410
85.97	103.8	216.54	234.1	340.2	306	440.0	351	545.1	391	648.2	410
88.48	107.7	219.51	236.7	342.2	307	443.3	352	548.9	392	650.1	410
91.00	110.6	222.43	238.2	344.2	308	445.2	353	550.5	393	653.9	411
Серия 2		225.31	240.7	346.3	309	447.0	354	552.3	393	655.8	411
85.61	103.6	228.20	242.3	348.3	310	448.9	354	554.0	394	657.7	411
88.17	107.4	230.70	244.3	350.3	311	450.8	355	557.6	395	659.6	411
90.62	110.6	234.19	246.4	352.3	312	452.6	356	559.4	395	663.3	412
93.07	113.7	237.22	249.1	354.3	313	454.4	357	561.1	395	665.1	412
95.51	116.8	240.22	250.6	356.4	314	456.3	358				

ростом температуры, обусловлен размораживанием колебательных степеней свободы кристалла в различных областях температур и характерен для соединений NZP-структуры. Аналогичная зависимость $C_p^\circ = f(T)$ была получена нами ранее [11], например, для $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Отсутствие каких-либо полиморфных превращений на кривой $C_p^\circ = f(T)$ в изученной области температур обусловлено устойчивостью кристаллического фосфата.

При сравнении численных значений теплоемкости фосфата $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в области температур 300–650 К (табл. 1) с соответствующими значениями C_p° из работы [4] оказалось, что последние ниже в среднем на 15%, что, по-видимому, обусловлено погрешностью расчета C_p° по инкрементам энтальпии.

Экспериментальные значения низкотемпературной теплоемкости ($T < 50$ К) были использованы для определения значения фрактальной размерности D [12, 13] и, соответственно, оценки характера гетеродинамичности структуры фосфата. В мультифрактальном обобщении теории теплоемкости твердых тел Дебая [12, 13] важнейший параметр – фрактальная размерность D позволяет делать некоторые заключения о характере гетеродинамичности структуры твердых тел. Согласно [14, 15], величину D – показатель степени при T в функции теплоемкости, можно оценить по экспериментальным данным о низкотемпературной зависимости теплоемкости по наклону прямолинейного участка графика $\ln C_v$ от $\ln T$, что следует, в частности, из уравнения:

$$C_v = 3D(D + 1)kN\gamma(D + 1)\xi(D + 1)(T/\theta_{\max})^D, \quad (1)$$

где N – число частиц, k – постоянная Больцмана, $\gamma(D + 1)$ – Гамма-функция, $\xi(D + 1)$ – функция Римана, θ_{\max} – характеристическая температура и D – фрактальная размерность. Величина D в зависимости от структуры твердых тел может принимать, согласно [13], значения от 1 до 4.

Без существенной погрешности приняв, что $C_p^\circ = C_v$ при $T < 50$ К, по графической зависимости $\ln C_v = f(\ln T)$ для $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ получили, что в интервале 30–50 К величина $D = 3$, $\theta_{\max} = 193.9$ К. С найденными значениями величин уравнение (1) воспроизводило значения C_p° в указанном интервале температур с погрешностью $\pm 1.7\%$. Согласно теории теплоемкости твердых тел Тарасова [14, 15], являющейся, как и теория теплоемкости Дебая, частным случаем мультифрактального обобщения теории теплоемкости, для тел цепочечной структуры зависимость C_p° от T в области пониженных температур пропорциональна T^1 ,

твердых тел слоистой структуры – T^2 , пространственной – T^3 , т.е. для них значения D соответственно равны 1, 2, 3. Следовательно, изученный фосфат имеет пространственную (каркасную) структуру, что согласуется с данными рентгенографических исследований [6] и модельными представлениями.

При понижении температуры (от 30 К вплоть до температуры начала измерений) теплоемкость фосфата описывается функцией теплоемкости твердых тел Дебая, что характерно для неорганических кристаллов каркасной структуры.

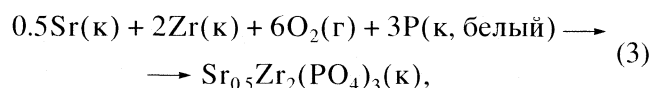
Термодинамические функции. При расчете стандартных термодинамических функций фосфата $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (табл. 2) температурную зависимость теплоемкости экстраполировали от 7 до 0 К по функции теплоемкости твердых тел Дебая:

$$C_p^\circ = nD(\theta_D / T), \quad (2)$$

где D – символ функции теплоемкости Дебая, а n и θ_D – специально подобранные параметры. Уравнение (2) с параметрами $n = 3$ и $\theta_D = 113.5$ К описывает экспериментальные значения C_p° в интервале 7–12 К с погрешностью $\pm 0.5\%$. Полагали, что с этой же погрешностью оно воспроизводит значения теплоемкости в области от $T \rightarrow 0$ до 7 К.

Расчет энтальпий $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ и энтропий $S^\circ(T)$ изученного фосфата выполняли численным интегрированием кривых $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно по температуре. Функции Гиббса $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ рассчитали по значениям $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ и $S^\circ(T)$ соединения при соответствующих температурах. Методика расчета функций опубликована, например, в [16]. Полагали, что погрешность расчета стандартных термодинамических функций не вносила существенного вклада в точность их определения, т.е. она не превышала указанной ранее погрешности измерения теплоемкости.

Стандартную энтропию образования $\Delta_f S^\circ = -1158 \pm 2$ Дж/(К моль) изученного образца при 298.15 К рассчитали согласно уравнению, используя значения абсолютных энтропий для него (табл. 2) и простых веществ – стронция, циркония [17], кислорода и фосфора [18]:



где в круглых скобках указаны физические состояния реагентов: к – кристаллическое, г – газ.

Таблица 2. Стандартные термодинамические функции $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = 511.17$ г/моль)

T, K	$C_p^\circ(T), \text{Дж}/(\text{К моль})$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж}/\text{моль}$	$S^\circ(T), \text{Дж}/(\text{К моль})$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \text{кДж}/\text{моль}$
5	0.166	0.000200	0.0553	0.0000690
10	1.32	0.00340	0.443	0.00106
15	3.99	0.0160	1.43	0.00549
20	8.605	0.04720	3.190	0.01656
25	14.69	0.1049	5.738	0.03851
30	21.27	0.1948	9.005	0.07534
40	34.91	0.4731	16.91	0.2035
50	49.62	0.8951	26.27	0.4185
60	64.28	1.465	36.62	0.7323
80	94.45	3.048	59.18	1.687
100	121.9	5.232	83.44	3.112
120	145.7	7.909	107.8	5.024
140	168.2	11.05	131.9	7.421
160	187.9	14.62	155.7	10.30
180	205.4	18.55	178.9	13.65
200	221.3	22.83	201.4	17.45
220	236.6	27.40	223.2	21.70
240	250.6	32.28	244.4	26.37
260	261.2	37.40	264.9	31.47
280	272.1	42.73	284.6	36.96
298.15	282.5	47.76	302.0	42.29
300	283.5	48.29	303.8	42.85
320	294.7	54.07	322.4	49.11
340	306.0	60.08	340.7	55.74
360	315	66.3	358	62.7
380	323	72.7	376	70.1
400	332	79.2	393	77.8
420	342	86.0	409	85.8
440	351	92.9	425	94.1
460	359	100	441	103
480	368	107	456	112
500	376	115	471	121
520	383	122	486	131
540	390	130	501	141
560	395	138	515	151
580	399	146	529	161
600	403	154	543	172
620	406	162	556	183
640	409	170	569	194
665	412	180	585	208

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32127).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петьков В.И., Орлова А.И. // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 10. С. 1177.
2. Ota T., Jin P., Yamai I. // J. Mater. Sci. 1989. V. 24. P. 4239.
3. Scheetz B.E., Agrawal D.K., Breval E., Roy R. // Waste Management. 1994. V. 14. № 6. P. 489.
4. Krishnaiah M.V., Joseph J., Seenivasan G. et al. // J. Alloys Comp. 2003. V. 351. P. 212.
5. Pet'kov V.I., Asabina E.A., Markin A.V. et al. // J. Therm. Anal. Cal. 2005. V. 80. P. 695.
6. Петьков В.И., Куражковская В.С., Орлова В.И., Спиридонова М.Л. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 5. С. 802.
7. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
8. Мальшиев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
9. Kabo A.G., Diky V.V. // Thermochimica Acta. 2000. V. 347. P. 79.
10. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 43. № 6. С. 1620.
11. Асабина Е.А., Петьков В.И., Смирнова Н.Н., Маркин А.В. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 10. С. 1607.
12. Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. С. 145.
13. Изотов А.Д., Шебершинева О.В., Гавричев К.С. // Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 200.
14. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
15. Тарасов В.В., Юницкий Г.А. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 8. С. 2077.
16. Lebedev B.V. // Thermochimica Acta. 1997. V. 297. P. 143.
17. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1965–1981.
18. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. CODATA Key Values for Thermodynamics. N.Y.; Washington: Hemisphere Publ. Co., 1989.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.11

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ
В СИСТЕМЕ НЕОДИМ–БАРИЙ–МЕДЬ–КИСЛОРОД.
МОДЕЛЬ ФАЗЫ $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$**

© 2007 г. В. А. Лысенко

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

E-mail: vl@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 01.06.2006 г.

Предложена термодинамическая модель фазы $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$, позволяющая в рамках единого твердого раствора описать свойства и границы областей различных структурных модификаций этой фазы. Получены аналитические выражения для энергии Гиббса, химических потенциалов компонентов и других термодинамических функций $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$.

В ряду четверных систем $Ln-Ba-Cu-O$ ($Ln = PZЭ$ и Y), содержащих соединения с высокотемпературной сверхпроводимостью, система $Na-Ba-Cu-O$ является одной из наиболее перспективных. Это объясняется наличием у сверхпроводника $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$ ($Nd123$) высокой критической температуры (96 К) [1, 2], существенным увеличением в $Nd123$ критического тока в сильных магнитных полях (пик-эффект) [3, 4], а также наибольшей среди $PZЭ$ скоростью роста кристаллов $Ln123$ из расплава, позволяющей получать наиболее крупные монокристаллы сверхпроводящей фазы $Ln123$ [5, 6].

Фазовые равновесия в системе $Nd-Ba-Cu-O$ широко исследовали в течение последних лет [4, 6]. Однако, несмотря на большой объем экспериментальных данных, границы областей существования кристаллических модификаций $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$, а также областей солидуса и ликвидуса остаются во многом неопределенными, особенно при низких парциальных давлениях кислорода.

Эффективным путем решения этой проблемы является использование термодинамического моделирования, заключающегося в построении термодинамических моделей фаз системы, т.е. нахождения аналитических выражений для их энергий Гиббса, на основе всей имеющейся экспериментальной информации по термодинамическим свойствам фаз и равновесиям с их участием. Полученные модели фаз позволяют путем минимизации энергии Гиббса системы рассчитывать фазовые равновесия в системе при любых величинах внешних переменных. Целью настоящей работы является нахождение аналитических зависимостей для описания термодинамических функций раствора $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$.

Имеющиеся в литературе термодинамические модели $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$ [7, 8] рассматривают

эту фазу как раствор замещения, компонентами которого при заданном x являются составы с минимальным и максимальным содержанием кислорода. При этом для определения параметров энергии Гиббса раствора используются экспериментальные измерения $z = f(T, p_{O_2})$. Модели [7, 8] не пригодны для расчетов фазовых равновесий с участием фазы $Nd123$, поскольку параметры этих моделей не согласованы с имеющимися экспериментальными данными по таким равновесиям. С помощью моделей [7, 8] невозможно рассчитать и фазовые переходы между различными структурами $Nd123$.

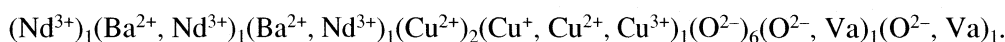
Структура $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$ сильно зависит от величин x, z . При $x = 0$ и $z < 0.5$ фаза $Nd123$ имеет тетрагональную (t) структуру [9, 10], состоящую из слоя атомов Nd , плоскостей CuO_2 , слоев $Ba-O$ и плоскостей CuO_2 . При этом в плоскости CuO_2 ионы O^{2-} и вакансии распределяются статистически между ионами меди (Cu^+, Cu^{2+}). При большем содержании кислорода ионы O^{2-} преимущественно заполняют позиции O_b в цепочках атомов меди, идущих вдоль оси b , в результате чего образуется орторомбическая структура ($o-I$), в которой атомы меди преимущественно имеют заряды $+2, +3$. На возможность существования Cu^{3+} указывают данные рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES) [11, 12]. Переход от t -фазы к фазе $o-I$ связан с упорядочением и является фазовым переходом второго рода. Наибольшее упорядочение в $o-I$ происходит при $z = 1$ и характеризуется полным заполнением кислородом позиций O_b и присутствием вакансий в позициях O_a .

При $x = 0$ и $z = 0.5-0.7$ возможно также существование отличной от $o-I$ упорядоченной фазы [13, 14]. Однако границы ее области существования остаются до сих пор неопределенными.

Фаза *o*-I существует до $x = 0.2-0.3$ [11, 15]. Дальнейшее замещение атомами неодима атомов бария в слоях Ва–О разрушает упорядочение в плоскости CuO_z и приводит к появлению *t*-фазы, характеризуемой беспорядочным смешением бария и неодима в подрешетке атомов бария. При $x > 0.6-0.7$ распределение атомов в бариевой подрешетке становится упорядоченным [4, 11, 15], вследствие чего эта подрешетка разбивается на две подрешетки, в одной из которых по сравнению со статистическим распределением преобладают атомы бария, а в другой – атомы неодима. Упорядочение атомов бария и неодима приводит к появлению двух орторомбических структур (*o*-II и

o-III). Фаза *o*-II, обнаруженная при высоких температурах [11], характеризуется примерно равным заполнением позиций O_a, O_b атомами кислорода. В фазе *o*-III [4, 11, 16] распределение кислорода и вакансий в позициях O_a, O_b является более упорядоченным, при этом атомы кислорода, также как и в *o*-I, преимущественно заполняют позиции O_b .

Рассмотренные выше структурные особенности раствора Nd123 позволяют записать его формульную единицу в виде совокупности восьми подрешеток:



При постоянных температуре и давлении изменение мольной энергии Гиббса dG_m раствора $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ можно описать как с помощью переменных x, z , так и с помощью мольных долей y_{ij} составляющих в подрешетках (в символе y_{ij} индекс i относится к составляющей, а индекс j – к подрешетке). Предполагая, что функция G_m имеет непрерывные частные производные как по x, z , так и по y_{ij} , и учитывая, что дифференциал функции не зависит от способа выбора переменных [17], для dG_m получаем:

$$dG_m = (\partial G_m / \partial x)_z dx + (\partial G_m / \partial z)_x dz = \sum_{ij} (\partial G_m / \partial y_{ij})_Y dy_{ij}. \quad (1)$$

Символом Y обозначен набор переменных y_{ij}, T, p , все составляющие которого фиксированы, кроме переменной, по которой идет дифференцирование.

Обозначим мольные доли ионов $\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^{3+}$ в подрешетке $(\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^{3+})_1$ символами y_1, y_2, y_3 ; мольные доли ионов $\text{Ba}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ в первой и второй подрешетках $(\text{Ba}^{2+}, \text{Nd}^{3+})_1$ – символами $y_{B1}, y_{N1}, y_{B2}, y_{N2}$, а мольные доли ионов O^{2-} и вакансий в подрешетках $(\text{O}^{2-}, \text{Va})_1$ – символами $y_{O1}, y_{V1}, y_{O2}, y_{V2}$. Остальные подрешетки Nd123 содержат только одну составляющую, доля которой всегда равна 1, вследствие чего такая составляющая в выражении (1) не учитывается.

Переменные $y_{B1}, y_{N1}, y_{B2}, y_{N2}, y_1, y_2, y_3, y_{O1}, y_{V1}, y_{O2}, y_{V2}, x, z$ связаны между собой соотношениями, вытекающими из условия равенства единице суммы мольных долей в подрешетках, а также условий материального баланса и электронейтральности:

$$y_{B1} + y_{N1} = y_{B2} + y_{N2} = y_1 + y_2 + y_3 = y_{O1} + y_{V1} = y_{O2} + y_{V2} = 1, \quad (2)$$

$$y_{N1} + y_{N2} = x, \quad y_{O1} + y_{O2} = z, \quad y_2 + 2y_3 = 2z - x. \quad (3)$$

Уравнение электронейтральности $y_2 + 2y_3 = 2z - x$ позволяет найти границы области существования переменной z . Наименьшие величины z получаются при отсутствии в подрешетке $(\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^{3+})_1$ иона Cu^{3+} . В этом случае $y_3 = 0, y_2 = 2z - x, 0 \leq y_2 \leq 1$, из чего следует, что $z \geq 0.5x$. Наибольшие z характерны для подрешетки $(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^{3+})_1$. В этом случае $y_2 + y_3 = 1, y_3 = 2z - x - 1, 0 \leq y_3 \leq 1$, из чего следует, что $z \leq 1 + 0.5x$. Таким образом, для z справедливо неравенство $0.5x \leq z \leq 1 + 0.5x$.

Используя соотношения (2), (3), представим переменные $y_{B1}, y_{B2}, y_{N2}, y_1, y_2, y_{O1}, y_{V1}, y_{V2}$ в виде линейных комбинаций от $y_{N1}, y_{O2}, y_3, x, z$ и подставим полученные выражения в правую часть (1). В результате имеем:

$$dG_m = dx[(\partial G_m / \partial y_{N2})_Y - (\partial G_m / \partial y_{B2})_Y + (\partial G_m / \partial y_1)_Y - (\partial G_m / \partial y_2)_Y] + dz[2(\partial G_m / \partial y_2)_Y - 2(\partial G_m / \partial y_1)_Y + (\partial G_m / \partial y_{O2})_Y - (\partial G_m / \partial y_{V2})_Y] + dy_{N1}[(\partial G_m / \partial y_{N1})_Y - (\partial G_m / \partial y_{B1})_Y - (\partial G_m / \partial y_{N2})_Y + (\partial G_m / \partial y_{B2})_Y] + dy_{O2}[(\partial G_m / \partial y_{O1})_Y - (\partial G_m / \partial y_{V1})_Y - (\partial G_m / \partial y_{O2})_Y + (\partial G_m / \partial y_{V2})_Y] + dy_3[(\partial G_m / \partial y_1)_Y - 2(\partial G_m / \partial y_2)_Y + (\partial G_m / \partial y_3)_Y].$$

Сравнивая это уравнение с левой частью соотношения (1), получаем:

$$(\partial G_m / \partial x)_z = (\partial G_m / \partial y_{N2})_Y - (\partial G_m / \partial y_{B2})_Y + (\partial G_m / \partial y_1)_Y - (\partial G_m / \partial y_2)_Y, \quad (4)$$

$$(\partial G_m / \partial z)_x = 2(\partial G_m / \partial y_2)_Y - 2(\partial G_m / \partial y_1)_Y +$$

$$+ (\partial G_m / \partial y_{O_2})_Y - (\partial G_m / \partial y_{V_2})_Y, \quad (5)$$

$$(\partial G_m / \partial y_{N_1})_Y - (\partial G_m / \partial y_{B_1})_Y -$$

$$- (\partial G_m / \partial y_{N_2})_Y + (\partial G_m / \partial y_{B_2})_Y = 0, \quad (6)$$

$$(\partial G_m / \partial y_{O_1})_Y - (\partial G_m / \partial y_{V_1})_Y -$$

$$- (\partial G_m / \partial y_{O_2})_Y + (\partial G_m / \partial y_{V_2})_Y = 0, \quad (7)$$

$$(\partial G_m / \partial y_1)_Y - 2(\partial G_m / \partial y_2)_Y + (\partial G_m / \partial y_3)_Y = 0. \quad (8)$$

Для нахождения химических потенциалов компонентов раствора воспользуемся уравнением [18] для определения химических потенциалов “граничных” соединений, т.е. соединений, которые получаются из рассматриваемого твердого раствора при заполнении каждой подрешетки только одной составляющей. Для соединения $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, структура которого описывается формулой $(\text{Nd}^{3+})_1(\text{Ba}^{2+})_1(\text{Ba}^{2+})_1(\text{Cu}^{2+})_2(\text{Cu}^+)_1(\text{O}^{2-})_6(\text{Va})_1(\text{Va})_1$, это уравнение имеет вид:

$$\mu(\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6) = G_m + G_1 - \sum_{ij} y_{ij} (\partial G_m / \partial y_{ij})_Y,$$

где $G_1 = (\partial G_m / \partial y_{B_1})_Y + (\partial G_m / \partial y_{B_2})_Y + (\partial G_m / \partial y_1)_Y +$
 $+ (\partial G_m / \partial y_{V_1})_Y + (\partial G_m / \partial y_{V_2})_Y$.

При учете соотношений (4)–(8) сумма $\sum_{ij} y_{ij} \times$
 $\times (\partial G_m / \partial y_{ij})_Y$ преобразуется к виду:

$$\sum_{ij} y_{ij} (\partial G_m / \partial y_{ij})_Y = G_1 + x(\partial G_m / \partial x)_z + z(\partial G_m / \partial z)_x.$$

Отсюда следует, что

$$\mu(\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6) =$$

$$= G_m - x(\partial G_m / \partial x)_z - z(\partial G_m / \partial z)_x. \quad (9)$$

С другой стороны,

$$\mu(\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6) = \mu_{\text{Nd}} + 2\mu_{\text{Ba}} + 3\mu_{\text{Cu}} + 6\mu_{\text{O}} \pm$$

$$\pm x\mu_{\text{Nd}} \pm x\mu_{\text{Ba}} \pm z\mu_{\text{O}} = (1+x)\mu_{\text{Nd}} +$$

$$+ (2-x)\mu_{\text{Ba}} + 3\mu_{\text{Cu}} + (6+z)\mu_{\text{O}} -$$

$$- x(\mu_{\text{Nd}} - \mu_{\text{Ba}}) - z\mu_{\text{O}} = G_m - x(\mu_{\text{Nd}} - \mu_{\text{Ba}}) - z\mu_{\text{O}}.$$

Сравнивая уравнения (9), (10), получаем:

$$\mu_{\text{Nd}} - \mu_{\text{Ba}} = (\partial G_m / \partial x)_z, \quad (11)$$

$$\mu_{\text{O}} = (\partial G_m / \partial z)_x. \quad (12)$$

Соотношениями (9), (12) определены химические потенциалы двух из трех компонентов раствора $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$. В качестве третьего компонента можно выбрать соединение $\text{Nd}_2\text{BaCu}_3\text{O}_7$, химический потенциал которого определяется уравнением

$$\mu(\text{Nd}_2\text{BaCu}_3\text{O}_7) =$$

$$= \mu(\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6) + \mu_{\text{O}} + \mu_{\text{Nd}} - \mu_{\text{Ba}} = \quad (13)$$

$$= G_m + (1-x)(\partial G_m / \partial x)_z + (1-z)(\partial G_m / \partial z)_x.$$

Для описания преимущественного заполнения одной из двух подрешеток $(\text{Ba}^{2+}, \text{Nd}^{3+})_1$ ионами Nd^{3+} , а другой – ионами Ba^{2+} , введем параметр порядка η_1

$$\eta_1 = y_{N_2} - y_{N_1} = y_{B_1} - y_{B_2}, \quad (14)$$

который по определению неотрицателен. При статистическом распределении Ba^{2+} , Nd^{3+} по обоим подрешеткам параметр η_1 равен нулю, при наличии упорядочения η_1 положителен, при этом величина η_1 связана с переменной x уравнением $y_{N_1} + y_{N_2} = 2y_{N_1} + \eta_1 = x$, из которого следует, что $0 \leq \eta_1 \leq x$.

По аналогии с изложенным выше, введем параметр порядка η_2 для описания упорядочения в подрешетках $(\text{O}^{2-}, \text{Va})_1$

$$\eta_2 = y_{O_2} - y_{O_1}. \quad (15)$$

Параметр η_2 связан с переменной z соотношениями:

$$y_{O_1} + y_{O_2} = 2y_{O_1} + \eta_2 = z, \quad \eta_2 = z - 2y_{O_1}.$$

При $z \leq 1$ максимальному упорядочению соответствует заполнение кислородом только второй подрешетки ($y_{O_1} = 0, y_{O_2} = z, \eta_2^{\text{max}} = z$). При $z \geq 1$ вторая подрешетка уже заполнена, поэтому кислородом заполняется только первая подрешетка ($y_{O_1} = z - 1, \eta_2^{\text{max}} = z - 2y_{O_1} = 2 - z$). Таким образом, область существования η_2 ограничена неравенствами $0 \leq \eta_2 \leq z$ ($z \leq 1$) и $0 \leq \eta_2 \leq 2 - z$ ($z \geq 1$).

Параметры η_1, η_2 позволяют описать все ранее упомянутые структуры Nd123. Для t -фазы $\eta_1 = 0, \eta_2 = 0$; фаза o -I имеет $\eta_1 = 0$ и $\eta_2 > 0$. Структуры o -II, o -III характеризуются параметрами $\eta_1 > 0, \eta_2 = 0$ (o -II) и $\eta_1 > 0, \eta_2 > 0$ (o -III).

Соотношения (2), (3), (14), (15) позволяют пред-
 ставить переменные y_{ij} в виде функций от $x, z, y_3, \eta_1, \eta_2$, образующих новый набор независимых переменных

$$y_{N_1} = 0.5(x - \eta_1), \quad y_{B_1} = 1 - 0.5(x - \eta_1), \quad (16)$$

$$y_{N_2} = 0.5(x + \eta_1), \quad y_{B_2} = 1 - 0.5(x + \eta_1),$$

$$y_1 = 1 - 2z + x + y_3, \quad y_2 = 2z - x - 2y_3, \quad (17)$$

$$y_{O_1} = 0.5(z - \eta_2), \quad y_{V_1} = 1 - 0.5(z - \eta_2), \quad (18)$$

$$y_{O_2} = 0.5(z + \eta_2), \quad y_{V_2} = 1 - 0.5(z + \eta_2).$$

Частные производные G_m по $x, z, y_3, \eta_1, \eta_2$ найдем по уравнению:

$$(\partial G_m / \partial q)_Q = \sum_{ij} (\partial G_m / \partial y_{ij})_Y (\partial y_{ij} / \partial q)_Q,$$

в котором символом Q обозначен набор переменных $x, z, y_3, \eta_1, \eta_2, T, p$, все составляющие которого фиксированы, за исключением переменной, по которой идет дифференцирование (обозначена символом q). Учитывая (4)–(8), получаем:

$$(\partial G_m / \partial \eta_1)_Q = 0, \quad (19)$$

$$(\partial G_m / \partial \eta_2)_Q = 0, \quad (20)$$

$$(\partial G_m / \partial y_3)_Q = 0, \quad (21)$$

$$(\partial G_m / \partial x)_Q = (\partial G_m / \partial x)_z, \quad (22)$$

$$(\partial G_m / \partial z)_Q = (\partial G_m / \partial z)_x. \quad (23)$$

Уравнения (19), (20) при любом составе раствора имеют два возможных решения: $\eta_i = 0$ и $\eta_i > 0$ ($i = 1, 2$), соответствующие неупорядоченному и упорядоченному состояниям фазы. Минимуму функции G_m по η_i будет соответствовать то решение, для которого $(\partial^2 G_m / \partial \eta_i^2)_Q > 0$. Если же при $\eta_i = 0$ справедливо уравнение $(\partial^2 G_m / \partial \eta_i^2)_Q = 0$, то точка с данным набором Q будет являться точкой фазового перехода второго рода [19].

Из уравнений (9), (12), (13), (22), (23) следует, что химические потенциалы компонентов раствора Nd123 определяются выражениями (24)–(26), при одновременном выполнении уравнений (19)–(21)

$$\begin{aligned} \mu(\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6) = \\ = G_m - x(\partial G_m / \partial x)_Q - z(\partial G_m / \partial z)_Q, \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \mu(\text{NdBaCu}_3\text{O}_7) = \\ = G_m + (1-x)(\partial G_m / \partial x)_Q + (1-z)(\partial G_m / \partial z)_Q, \end{aligned} \quad (25)$$

$$\mu_{\text{O}} = (\partial G_m / \partial z)_Q. \quad (26)$$

Уравнения (24)–(26) определяют химические потенциалы компонентов раствора Nd123 в общем виде, через мольную энергию Гиббса и ее производные. Для нахождения аналитических выражений для термодинамических функций Nd123 нужно знать зависимость мольной энергии Гиббса от внешних и внутренних переменных. Эту зависимость обычно представляют в виде суммы трех функций – поверхности отсчета, конфигурационной (G^{conf}) и избыточной (G^{ex}) составляющих энергии Гиббса раствора.

Для нахождения G^{conf} используем предположение [20] о беспорядочном смешении составляющих в подрешетках. В этом случае

$$G^c = G^{\text{conf}} / RT = \sum_{ij} C_j y_{ij} \ln y_{ij},$$

где C_j – емкость j -той подрешетки. Учитывая (16)–(18), получаем:

$$\begin{aligned} G^c = & 0.5(x - \eta_1) \ln(0.5(x - \eta_1)) + \\ & + (1 - 0.5(x - \eta_1)) \ln(1 - 0.5(x - \eta_1)) + \\ & + 0.5(x + \eta_1) \ln(0.5(x + \eta_1)) + \\ & + (1 - 0.5(x + \eta_1)) \ln(1 - 0.5(x + \eta_1)) + \\ & + (1 - 2z + x + y_3) \ln(1 - 2z + x + y_3) + \\ & + (2z - x - 2y_3) \ln(2z - x - 2y_3) + y_3 \ln y_3 + \\ & + 0.5(z - \eta_2) \ln(0.5(z - \eta_2)) + \\ & + (1 - 0.5(z - \eta_2)) \ln(1 - 0.5(z - \eta_2)) + \\ & + 0.5(z + \eta_2) \ln(0.5(z + \eta_2)) + \\ & + (1 - 0.5(z + \eta_2)) \ln(1 - 0.5(z + \eta_2)). \end{aligned}$$

Производные G^c по η_1, η_2 описываются выражениями:

$$\begin{aligned} (\partial G^c / \partial \eta_1)_Q / 0.5 = & \ln[(x + \eta_1) / (x - \eta_1)] + \\ & + \ln[(1 - 0.5x + 0.5\eta_1) / (1 - 0.5x - 0.5\eta_1)], \\ (\partial G^c / \partial \eta_2)_Q / 0.5 = & \ln[(z + \eta_2) / (z - \eta_2)] + \\ & + \ln[(1 - 0.5z + 0.5\eta_2) / (1 - 0.5z - 0.5\eta_2)]. \end{aligned}$$

При отсутствии упорядочения в растворе ($\eta_1 = 0, \eta_2 = 0$) эти производные равны нулю независимо от величин x, z .

Для нахождения аналитического описания поверхности отсчета энергии Гиббса (ΔG^{ref}) раствора Nd123 используем модель [21], согласно которой ΔG^{ref} равна взвешенной сумме энергий Гиббса образования из элементов ($\Delta_f G^s$) “граничных” соединений. При этом весовой множитель считается равным произведению мольных долей y_{ij}^s составляющих, присутствующих в подрешетках “граничного” соединения:

$$\Delta G^{\text{ref}} = \sum_s (\Pi y_{ij}^s) \Delta_f G^s.$$

Учитывая (16)–(18), результат произведения $y_{\text{N1}} (y_{\text{B1}})$ на $y_{\text{N2}} (y_{\text{B2}})$ можно в общем виде записать как $a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 \eta_1 + a_4 \eta_1^2$, где a_i – коэффициенты, величины которых не представляют интереса, поскольку в искомой функциональной зависимости для G_m коэффициенты являются подбираемыми по экспериментальным данным параметрами. Аналогично, результат произведения $y_{\text{O1}} (y_{\text{V1}})$ на $y_{\text{O2}} (y_{\text{V2}})$ можно в общем виде записать как $b_0 + b_1 z + b_2 z^2 + b_3 \eta_2 + b_4 \eta_2^2$. И, наконец, вклад множителя $y_1 (y_2, y_3)$

в P_{ij}^s можно описать функцией $c_0 + c_1x + c_2z + c_3y_3$. Перемножение полученных выражений приводит к уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\text{ref}} = & \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^2 \sum_{k=0}^1 A_{ijk} x^i z^j y_3^k + \\ & + \eta_1 F_1(x, z, y_3, \eta_2) + \eta_2 F_2(x, z, y_3, \eta_1) + \\ & + \eta_1^2 \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^1 \sum_{k=0}^1 B_{ijk} x^i z^j y_3^k + \\ & + \eta_2^2 \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^1 \sum_{k=0}^1 C_{ijk} x^i z^j y_3^k + \eta_1^2 \eta_2^2 F_3(x, z, y_3), \end{aligned} \quad (27)$$

где $F_1(x, z, y_3, \eta_2)$, $F_2(x, z, y_3, \eta_1)$, $F_3(x, z, y_3)$ – неизвестные функции.

Из уравнений (19), (27) следует, что

$$\begin{aligned} (\partial \Delta G^{\text{ref}} / \partial \eta_1)_Q = & F_1(x, z, y_3, \eta_2) + \\ & + \eta_2 (\partial F_2(x, z, y_3, \eta_1) / \partial \eta_1)_Q + \\ & + 2\eta_1 \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^1 \sum_{k=0}^1 B_{ijk} x^i z^j y_3^k + 2\eta_1 \eta_2^2 F_3(x, z, y_3) = 0. \end{aligned} \quad (28)$$

Поскольку $\eta_1 = 0$ всегда является решением уравнения $(\partial G_m / \partial \eta_1)_Q = 0$, то уравнение (28) должно выполняться для $\eta_1 = 0$ при любом составе раствора. Это возможно лишь при $F_1(x, z, y_3, \eta_2) \equiv 0$. Аналогичным образом из уравнений (20), (27) получаем, что $F_2(x, z, y_3, \eta_1) \equiv 0$.

Как было отмечено выше, параметры η_i ($i = 1, 2$) определяются из условий минимума функции G_m по η_i , т.е. $(\partial G_m / \partial \eta_i)_Q = 0$ и $(\partial^2 G_m / \partial \eta_i^2)_Q > 0$. Однако одновременное выполнение этих условий для η_1 и η_2 не гарантирует, что полученный минимум G_m по η_1, η_2 будет глобальным. Последнее возможно лишь при неотрицательной определенности матрицы вторых производных $[(\partial^2 G_m / \partial \eta_i \partial \eta_j)_Q]_{i,j=1,2}$ [22], что выполняется автоматически при $(\partial^2 G_m / \partial \eta_1 \partial \eta_2)_Q \equiv 0$. Из этого следует, что $F_3(x, z, y_3) \equiv 0$. Стоит также отметить, что при выполнении условий $(\partial^2 G_m / \partial \eta_i \partial \eta_j)_Q \equiv 0$ ($i \neq j$) минимум G_m по η_i будет глобальным для любого числа параметров порядка.

Что касается переменной y_3 в уравнении (27), то хотя она и является независимой, однако ее величина определяется переменными x, z , т.е. существует некоторая функция $y_3(x, z)$. Если эта функция имеет непрерывные частные производные по x, z , то ее можно разложить в ряд Тейлора [17] и описать рядом вида

$$\sum_{ij} a_{ij} x^i z^j.$$

Подставляя этот ряд вместо y_3 в (27) и расширяя пределы суммирования рядов для учета избыточной составляющей G_m , получаем соотношения:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\text{ref}} + G^{\text{ex}} = & \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} A_{ij} x^i z^j + \eta_1^2 \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} B_{ij} x^i z^j + \\ & + \eta_2^2 \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} C_{ij} x^i z^j, \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G_m = & RTG^c + \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} A_{ij} x^i z^j + \\ & + \eta_1^2 \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} B_{ij} x^i z^j + \eta_2^2 \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} C_{ij} x^i z^j, \end{aligned}$$

где $\Delta_f G_m$ – энергия Гиббса образования из элементов 1 моля твердого раствора $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$; A_{ij}, B_{ij}, C_{ij} – зависящие от температуры и давления коэффициенты, величины которых будут определяться с помощью экспериментальных данных по термодинамическим свойствам фазы Nd123 и равновесиям с ее участием. В выражении (29) первый ряд описывает энергию Гиббса раствора Nd123 при отсутствии упорядочения ($\eta_1 = 0, \eta_2 = 0$), второй и третий ряды “включаются” при появлении упорядочения в катионной ($\eta_1 > 0$) и анионной ($\eta_2 > 0$) подрешетках соответственно.

Для нахождения первых и вторых производных $\Delta_f G_m$ разобьем набор переменных $Q = \{T, p, x, z, y_3, \eta_1, \eta_2\}$ на два набора – внешних $W = \{T, p, x, z\}$ и внутренних $\{y_3, \eta_1, \eta_2\}$ переменных. Для производной $\Delta_f G_m$ по внешней переменной w_α

$$\begin{aligned} (\partial \Delta_f G_m / \partial w_\alpha)_W = & (\partial \Delta_f G_m / \partial w_\alpha)_Q + \\ & + \sum_i (\partial \Delta_f G_m / \partial u_i)_Q (\partial u_i / \partial w_\alpha)_W, \end{aligned}$$

где символ u_i обозначает одну из переменных y_3, η_1, η_2 . Из уравнений (19)–(21) следует, что $(\partial_f G_m / \partial u_i)_Q = 0$ и

$$(\partial \Delta_f G_m / \partial w_\alpha)_W = (\partial \Delta_f G_m / \partial w_\alpha)_Q. \quad (30)$$

Вторые производные $\Delta_f G_m$ по внешним переменным определяются по уравнению:

$$\begin{aligned} (\partial^2 \Delta_f G_m / \partial w_\alpha \partial w_\beta)_W = & (\partial^2 \Delta_f G_m / \partial w_\alpha \partial w_\beta)_Q + \\ & + \sum_i (\partial^2 \Delta_f G_m / \partial w_\alpha \partial u_i)_Q (\partial u_i / \partial w_\beta)_W + \\ & + \sum_i (\partial^2 \Delta_f G_m / \partial u_i \partial w_\beta)_Q (\partial u_i / \partial w_\alpha)_W + \\ & + \sum_{ij} (\partial^2 \Delta_f G_m / \partial u_i \partial u_j)_Q (\partial u_i / \partial w_\alpha)_W (\partial u_j / \partial w_\beta)_W. \end{aligned} \quad (31)$$

С помощью уравнений (30), (31) проверим применимость выражения (29) для описания фазового перехода второго рода при упорядочении. Фазовый переход второго рода характеризуется переходом от $\eta_i = 0$ в неупорядоченной области к бесконечно малой положительной величине η_i в упорядоченной области ($\eta_i > 0$, $\eta_i \rightarrow 0$). Поскольку изменение η_i при этом фазовом переходе бесконечно мало, то также пренебрежимо мало будет и изменение зависящих от η_i первых производных $\Delta_f G_m$ по внешним переменным. Что касается вторых производных $\Delta_f G_m$, то в выражение для их описания входят множители $(\partial\eta_i/\partial w_\alpha)_W$, $(\partial\eta_i/\partial w_\beta)_W$, которые равны нулю в неупорядоченной области, но не равны нулю в упорядоченной области, вследствие чего вторые производные $\Delta_f G_m$ по внешним переменным будут испытывать скачок при фазовом переходе второго рода, как и должно быть по определению.

Согласно (29), (30) энтропия образования Nd123 описывается выражением:

$$\begin{aligned} -\Delta_f S_m &= (\partial\Delta_f G_m/\partial T)_Q = \\ &= RG^c + \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} (\partial A_{ij}/\partial T)_p x^i z^j + \\ &+ \eta_1^2 \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} (\partial B_{ij}/\partial T)_p x^i z^j + \\ &+ \eta_2^2 \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} (\partial C_{ij}/\partial T)_p x^i z^j. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что энтальпия образования Nd123 определяется уравнением:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m &= \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} [A_{ij} - T(\partial A_{ij}/\partial T)_p] x^i z^j + \\ &+ \eta_1^2 \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} [B_{ij} - T(\partial B_{ij}/\partial T)_p] x^i z^j + \\ &+ \eta_2^2 \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=0}^{n_2} [C_{ij} - T(\partial C_{ij}/\partial T)_p] x^i z^j. \end{aligned}$$

Аналитические выражения для других термодинамических функций Nd123 можно найти с помощью уравнений (29)–(31) и известных соотношений термодинамики.

Таким образом, получены аналитические зависимости для описания энергии Гиббса, химических потенциалов компонентов и других термодинамических функций фазы Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{6+z}. Входящие в эти выражения неизвестные коэффициенты будут находиться с помощью экспериментальных данных по термодинамическим свойствам

этой фазы и равновесиям с ее участием. В результате будет получен самосогласованный набор термодинамических функций Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{6+z}, дающий возможность рассчитать фазовые равновесия в системе Nd–Ba–Cu–O в неизученных экспериментально областях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-32960 и 05-03-32963) и Федеральный целевой научно-технической программы (проект 2005-РП-112.0/001/056).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Murakami M., Sakai N., Higuchi T., Yoo S.I. // Supercond. Sci. Technol. 1996. V. 9. № 12. P. 1015.
2. Schätzle P., Ebbing G., Bieger W., Krabbes G. // Physica C. 2000. V. 330. № 1–2. P. 19.
3. Yoo S.I., Sakai N., Takaichi H. et al. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. № 5. P. 633.
4. Tret'yakov Yu.D., Goodilin E.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. V. 46. Suppl. 3. P. S203.
5. Shiohara Y., Endo A. // Mater. Sci. Eng. A. 1997. V. 19. № 1–2. P. 1.
6. Shiohara Y., Goodilin E.A. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. by K.A. Gschneider, L. Eyring, M.B. Maple. Amsterdam: Elsevier Science, 2000. V. 30. P. 67.
7. Lindemer T.B., Specht E.D., Martin P.M., Flitcroft M.L. // Physica C. 1995. V. 255. № 1–2. P. 65.
8. Трофименко Е.А., Олейников Н.Н., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. // Докл. АН. 2000. Т. 373. № 6. С. 789.
9. Shaked H., Veal B.W., Faber J. et al. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. № 7. P. 4173.
10. Skakle J.M.S. // Mater. Sci. Eng. R. 1998. V. 23. № 1. P. 1.
11. Goodilin E., Limonov M., Panfilov A. et al. // Physica C. 1998. V. 300. № 3–4. P. 250.
12. Morita Y., Karppinen M., Yamauchi H. et al. // J. Low Temp. Phys. 2003. V. 131. № 5–6. P. 1205.
13. Krekels T., Zou H., Van Tendeloo G. et al. // Physica C. 1992. V. 196. № 3–4. P. 363.
14. Frello T., Andersen N.H., Madsen J. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 14. P. 9253.
15. Yoshizumi M., Nakamura Y., Izumi T. et al. // Physica C. 2001. V. 357–360. Pt. 1. P. 354.
16. Petrykin V.V., Berastegui P., Kakihana M. // Chem. Mater. 1999. V. 11. № 12. P. 3445.
17. Никольский С.М. Курс математического анализа. Т. 1. М.: Наука, 1975. 432 с.
18. Sundman B., Agren J. // J. Phys. Chem. Solids. 1981. V. 42. № 4. P. 297.
19. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: Физматгиз, 1958. 388 с.
20. Темкин М. // Журн. физ. химии. 1946. Т. 20. № 1. С. 105.
21. Hillert M. // J. Alloys Comp. 2001. V. 320. № 2. P. 161.
22. Воеводин В.В., Кузнецов Ю.А. Матрицы и вычисления. М.: Наука, 1984. 320 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.332:547.222

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КИПЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ В ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДАХ МОНОГАЛОГЕН-*n*-АЛКАНОВ

© 2007 г. М. Ф. Болотников, Ю. А. Неручев

Курский государственный университет

E-mail: bolotnikov@mail.ru

Поступила в редакцию 01.06.2006 г.

Проведен критический анализ имеющихся данных о температурах плавления и кипения в гомологических рядах нормальных 1-фтор-, 1-хлор-, 1-бром- и 1-иодалканов. С помощью обнаруженной корреляции между температурами плавления и кипения для четных и нечетных представителей галогензамещенных *n*-алканов получено интерполяционное соотношение, которое использовано для прогнозирования их температур плавления.

Имеющаяся информация о характерных точках монозамещенных галогенных *n*-алканов на линии равновесия фрагментарна и не систематизирована. Исключение составляют работы [1, 2], в которых изучены корреляции между химической структурой и температурами кипения для первых четырех гомологов C₁–C₄. С учетом этого авторами проведены критический отбор и систематизация представленных в литературе данных. Подавляющая часть экспериментальных исследований по определению температур плавления и кипения галогенных *n*-алканов была выполнена в первой половине 20 века. Это, в первую очередь, относится к температурам кипения высших членов гомологических рядов. Однако информация о температурах плавления и кипения для других галогенных алкилов до сих пор практически отсутствует.

Экспериментальные данные о нормальной точке плавления моногалогенных *n*-алканов были получены многими авторами. Их точность зависит от многих факторов: степени чистоты исследуемого вещества, присутствия в жидкой фазе вещества растворенного воздуха, возможного переохлаждения жидкости и т.д. Все это, безусловно, оказывает влияние на конечный результат, вследствие чего значения, полученные разными авторами, существенно отличаются друг от друга. Критически отобранные экспериментальные значения нормальных температур плавления в рядах 1-фтор-, 1-хлор-, 1-бром- и 1-иодзамещенных *n*-алканов представлены в табл. 1–4. К сожалению, в них отсутствуют данные о величинах $T_{пл}$ для большего числа галогенных *n*-алканов.

Корреляции температур плавления $T_{пл}$ с числом атомов углерода в молекулах 1-фтор-, 1-хлор-, 1-бром- и 1-иодзамещенных *n*-алканов приведены на рис. 1. Интересно отметить, что температуры плавления 1-иод- и 1-хлорметана на

~44 К превышают температуры плавления 1-иод- и 1-хлорэтана соответственно. Температура плавления 1-бромметана превышает температуру плавления 1-бромэтана на ~25 К, а температура плавления 1-фторметана больше, чем для 1-фторэтана, уже лишь на 1.5 К. Наблюдаемая закономерность характерна и для первых представителей гомологического ряда *n*-алканов, например температура плавления метана превосходит температуру плавления этана на 1.4 К.

Несомненный интерес представляет изучение характера корреляции температур плавления $T_{пл}(N_C)$ и кипения $T_{кип}(N_C)$ с числом атомов угле-

Таблица 1. Температуры нормальных точек плавления $T_{пл}$ фторзамещенных *n*-алканов [6]

Вещество	Формула	<i>M</i> , г/моль	$T_{пл}$, К
Фторметан [5]	CH ₃ F	34.03	131.4
Фторэтан [5]	C ₂ H ₅ F	48.06	129.9
1-Фторбутан [5]	C ₄ H ₉ F	76.11	139.2
1-Фторгексан	C ₆ H ₁₃ F	104.17	170.2
1-Фтороктан	C ₈ H ₁₇ F	132.22	209.2
1-Фтордекан	C ₁₀ H ₂₁ F	160.27	238.2
1-Фтордодекан	C ₁₂ H ₂₅ F	188.32	260.2
1-Фтортридекан	C ₁₃ H ₂₇ F	202.35	276.2
1-Фтортетрадекан	C ₁₄ H ₂₉ F	216.37	277.2
1-Фторгексадекан	C ₁₆ H ₃₃ F	244.42	291.2
1-Фторгептадекан	C ₁₇ H ₃₅ F	258.45	302.2
1-Фтороктадекан	C ₁₈ H ₃₇ F	272.48	302.2
1-Фторнонадекан	C ₁₉ H ₃₉ F	286.50	312.2
1-Фторэйкозан	C ₂₀ H ₄₁ F	300.53	311.2

Таблица 2. Температуры нормальных точек плавления $T_{пл}$ хлорзамещенных *n*-алканов

Вещество	Формула	<i>M</i> , г/моль	$T_{пл}$, К	Лите- ратура
Хлорметан	CH ₃ Cl	50.49	175.55	[7]
			176.5	[8]
Хлорэтан	C ₂ H ₅ Cl	64.51	132.3	[8]
			137	[9]
			136.75	[10]
1-Хлорпропан	C ₃ H ₇ Cl	78.54	150.2	[11]
1-Хлорбутан	C ₄ H ₉ Cl	92.57	150.05	[7]
			149.95	[12]
1-Хлорпентан	C ₅ H ₁₁ Cl	106.59	174.2	[6]
1-Хлоргексан	C ₆ H ₁₃ Cl	120.62	179.15	[10]
1-Хлоргептан	C ₇ H ₁₅ Cl	134.65	203.65	[10]
1-Хлорнонан	C ₉ H ₁₉ Cl	162.70	233.8	[6]
1-Хлорундекан	C ₁₁ H ₂₃ Cl	190.75	256.3	[6]
1-Хлордодекан	C ₁₂ H ₂₅ Cl	204.78	263.9	[6]
1-Хлортридекан	C ₁₃ H ₂₇ Cl	218.80	273.9	[6]
1-Хлортетрадекан	C ₁₄ H ₂₉ Cl	232.82	278.1	[6]
1-Хлоргексадекан	C ₁₆ H ₃₃ Cl	260.89	291.1	[6]
1-Хлороктадекан	C ₁₈ H ₃₇ Cl	288.94	301.8	[6]
1-Хлорэйкозан	C ₂₀ H ₄₁ Cl	316.98	310.8	[6]
1-Хлоргенэйкозан	C ₂₁ H ₄₃ Cl	331.01	317.2	[6]
1-Хлортрикозан	C ₂₃ H ₄₇ Cl	359.06	324.2	[6]
1-Хлорпентакозан	C ₂₅ H ₅₁ Cl	387.11	330.2	[6]
1-Хлоргептакозан	C ₂₇ H ₅₅ Cl	415.16	335.2	[6]
1-Хлорнонакозан	C ₂₉ H ₅₉ Cl	443.21	340.2	[6]
1-Хлортри- триаконтан	C ₃₃ H ₆₇ Cl	499.32	348.2	[6]

Таблица 3. Температуры нормальных точек плавления $T_{пл}$ бромзамещенных *n*-алканов

Вещество	Формула	<i>M</i> , г/моль	$T_{пл}$, К	Лите- ратура
Бромметан	CH ₃ Br	94.94	179.45	[13]
Бромэтан	C ₂ H ₅ Br	108.97	154.5	[10]
			155	[14]
			154.6	[15]
1-Бромпропан	C ₃ H ₇ Br	122.99	162.7	[11]
			163.15	[15]
			162.2	[16]
1-Бромбутан	C ₄ H ₉ Br	137.02	160.8	[6]
			160.7	[14]
1-Бромпентан	C ₅ H ₁₁ Br	151.04	185.2	[7]
			184.8	[13]
			185.1	[17]
1-Бромгексан	C ₆ H ₁₃ Br	165.07	188.5	[6]
			188.45	[10]
			188.1	[17]
			185.3	[6]
1-Бромгептан	C ₇ H ₁₅ Br	179.10	217.1	[6]
			214.9	[10]
1-Бромоктан	C ₈ H ₁₇ Br	193.12	218.2	[6]
1-Бромнонан	C ₉ H ₁₉ Br	207.15	244.2	[6]
			244.09	[18]
1-Бромдекан	C ₁₀ H ₂₁ Br	221.18	244.0	[6]
1-Бромундекан	C ₁₁ H ₂₃ Br	235.20	263.5	[6]
1-Бромдодекан	C ₁₂ H ₂₅ Br	249.23	263.7	[6]
1-Бромтридекан	C ₁₃ H ₂₇ Br	263.26	279.4	[6]
1-Бромтетрадекан	C ₁₄ H ₂₉ Br	277.28	278.8	[6]
1-Бромпентадекан	C ₁₅ H ₃₁ Br	291.31	292.2	[6]
1-Бромгексадекан	C ₁₆ H ₃₃ Br	305.34	288.15	[19]
			291.1	[6]
1-Бромгептадекан	C ₁₇ H ₃₅ Br	319.36	302.8	[6]
1-Бромоктадекан	C ₁₈ H ₃₇ Br	333.38	301.4	[6]
1-Бромнонадекан	C ₁₉ H ₃₉ Br	347.41	311.7	[6]
1-Бромэйкозан	C ₂₀ H ₄₁ Br	361.43	310.1	[6]
1-Бромдокозан	C ₂₂ H ₄₅ Br	389.49	317.5	[6]
1-Бромтрикозан	C ₂₃ H ₄₇ Br	403.51	325.9	[6]
1-Бромтриаконтан	C ₃₀ H ₆₁ Br	501.69	339	[6]

рода в молекуле в гомологических рядах *n*-алканов и их моногалогензамещенных. Как известно [3], в *n*-алканах зависимость $T_{кип}(N_C)$ отличается от зависимости $T_{пл}(N_C)$ большей плавностью. Зависимость $T_{пл}(N_C)$ представляет собой ломаную линию, которая наиболее заметна в интервале N_C от 1 до 13. Это объясняется тем, что в кристаллическом состоянии молекулы нечетных *n*-алканов образуют структуру с ромбической подъячейкой и прямыми слоями, в то время как молекулы четных *n*-алканов – триклинную структуру с косыми слоями (вплоть до C₂₄). Можно ожидать, что аналогичная закономерность будет проявляться и в моногалогенных *n*-алканах.

Таблица 4. Температуры нормальных точек плавления $T_{пл}$ иодзамещенных n -алканов

Вещество	Формула	M , г/моль	$T_{пл}$, К	Лите- ратура
Йодметан	CH_3I	141.94	206.70	[10]
			208.1	[8]
Йодэтан	C_2H_5I	155.97	162.05	[20]
			162.3	[8]
1-Йодпропан	C_3H_7I	169.99	171.75	[8]
1-Йодбутан	C_4H_9I	184.02	169.65	[7]
			170.2	[6]
1-Йодпентан	$C_5H_{11}I$	198.05	187.6	[6]
1-Йодгексан	$C_6H_{13}I$	212.07	198.95	[10]
1-Йодгептан	$C_7H_{15}I$	226.10	225	[6]
1-Йодоктан	$C_8H_{17}I$	240.13	227.45	[7]
1-Йоднонан	$C_9H_{19}I$	254.15	253.2	[6]
1-Йоддекан	$C_{10}H_{21}I$	268.17	256.9	[6]
1-Йодундекан	$C_{11}H_{23}I$	282.20	275.2	[6]
1-Йоддодекан	$C_{12}H_{25}I$	296.23	273.5	[6]
1-Йодтридекан	$C_{13}H_{27}I$	310.25	285.5	[6]
1-Йодтетрадекан	$C_{14}H_{29}I$	324.28	286.8	[6]
1-Йодпентадекан	$C_{15}H_{31}I$	338.30	297.2	[6]
1-Йодгексадекан	$C_{16}H_{33}I$	352.34	293	[21]
1-Йодгептадекан	$C_{17}H_{35}I$	366.35	306.9	[6]
1-Йодоктадекан	$C_{18}H_{37}I$	380.39	307	[22]
1-Йоднонадекан	$C_{19}H_{39}I$	394.41	315.2	[6]
1-Йодэйкозан	$C_{20}H_{41}I$	408.44	314.6	[23]
1-Йодгенэйкозан	$C_{21}H_{43}I$	422.46	322.3	[6]
1-Йодтрикозан	$C_{23}H_{47}I$	450.51	328.4	[6]
1-Йодпентакозан	$C_{25}H_{51}I$	478.56	333.8	[6]
1-Йодгептакозан	$C_{27}H_{55}I$	506.61	338.5	[6]
1-Йоднонакозан	$C_{29}H_{59}I$	534.68	340.80	[24]
1-Йодтририаконтан	$C_{33}H_{67}I$	590.77	349.9	[6]

Как видно на рис. 1, она действительно наблюдается в гомологических рядах 1-бром- и 1-иодзамещенных n -алканов. В гомологическом ряду 1-хлорзамещенных n -алканов эта особенность зависимости $T_{пл}(N_C)$ менее заметна. Что касается 1-фторалканов, то среди представленных в табл. 1 данных практически отсутствуют значения температур плавления для нечетных гомологов. Однако, начиная с $N_C = 13$, указанная закономерность вполне заметна.

Таблица 5. Рекомендуемые значения нормальных температур кипения ($T_{кип}$, К) моногалогензамещенных n -алканов

N_C	n -Алканы	Галогензамещенные n -алканов			
		фтор	хлор	бром	йод
1	111.0	194.8	248.9	276.7	315.6
2	184.6	235.5	285.4	311.5	345.5
3	231.1	270.7	319.4	344.2	375.6
4	273.0	305.7	351.5	374.8	403.7
5	309.2	336.0	380.9	402.7	430.2
6	341.9	364.6	408.7	428.5	454.5
7	371.5	391.0	433.8	452.1	477.1
8	398.7	415.4	456.9	473.9	498.3
9	423.8	438.2	478.5	494.6	518.2
10	447.2	459.4	499	513.7	536.9
11	468.0	479.2	518.5	531.9	554.6
12	489.0	498.4	536.5	549.1	571.4
13	507.0	515.3	550.1	564.8	587.6
14	523.0	531.5	570.4	580.2	602.7
15	540.0	547.0	580.9	595.0	616.7
16	554.0	562.3	594.9	609.3	630.4
17	575.0	576.1	608.4	621.9	643.9
18	589.3	588.8	620.9	635.3	656.1
19	601.7	602.3	634.1	647.4	668.1
20	616.2	614.4	646.2	659.3	679.9

Отсутствующие данные о температурах плавления галогензамещенных n -алканов можно рассчитать, используя наблюдаемую корреляцию разности температур $T_{кип} - T_{пл}$ с числом атомов углерода в молекулах для четных и нечетных гомологов. В качестве примера на рис. 2 представлены зависимости разности $T_{кип}(N_C)$ и $T_{пл}(N_C)$, построенные по данным [3] для четных (с 4 по 20 включительно) и нечетных (с 3 по 19 включительно) n -алканов. Указанные зависимости соответственно для четных и нечетных n -алканов представлены полиномами первой степени:

$$T_{кип} - T_{пл} = 10.4300N_C + 98.6733 \quad (R^2 = 0.9987), \quad (1)$$

$$T_{кип} - T_{пл} = 9.3367N_C + 119.3522 \quad (R^2 = 0.9983). \quad (2)$$

Среднеквадратичная погрешность использованного метода оценки температур плавления n -алканов, рассчитанная по формуле:

$$\Delta = \pm \left(\sum_i \Delta_i^2 / (n-1) \right)^{1/2}, \quad (3)$$

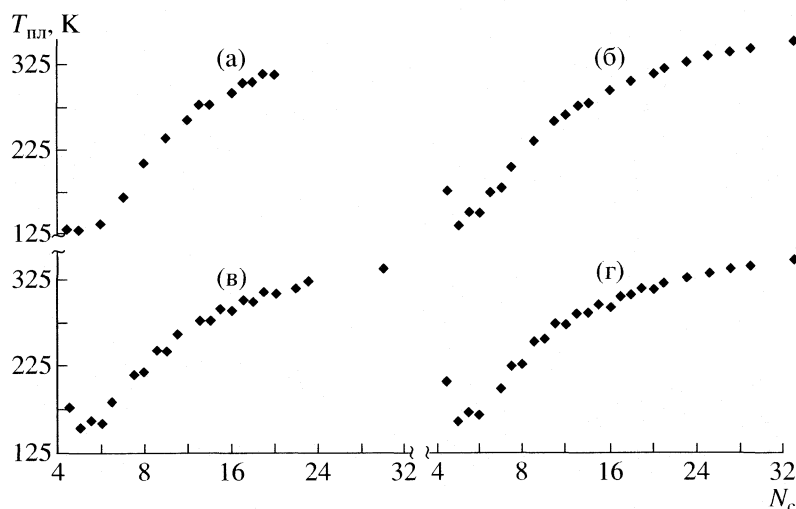


Рис. 1. Зависимости температуры плавления $T_{\text{пл}}$ от числа атомов углерода в молекуле в гомологических рядах 1-фтор- (а), 1-хлор- (б), 1-бром- (в) и 1-иодалканов (г).

составляет $\Delta = \pm 2$ К. В формуле (3) Δ_i – абсолютная ошибка расчета температуры плавления каждого из гомологов, n – общее число гомологов, для которых проводился расчет. Аналогичный метод использован для оценки температур плавления моногалогензамещенных n -алканов, для которых они не представлены в справочной литературе.

Значения температур кипения, используемые при расчетах $T_{\text{пл}}$, определены по данным о температурной зависимости давления насыщенных паров, представленным в работе [4], в которой приведены коэффициенты уравнения Антуана для первых 20 членов гомологических рядов 1-фтор-, 1-хлор-, 1-бром- и 1-хлоралканов для интервала 10–1500 мм рт. ст. Результаты расчета температур кипения по данным [4], представлены в табл. 5. Там же приведены значения температур кипения n -алканов, рекомендованные NIST [3].

Данные о температурах кипения моногалогенных n -алканов использованы для оценки их температур плавления по методике, описанной выше, с помощью соотношения

$$T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}} = aN_c + b. \quad (4)$$

Коэффициенты уравнения (4), рассчитанные для четных и нечетных гомологов совместно с коэффициентами достоверности R^2 , представлены в табл. 6.

Согласованность результатов расчета температур плавления моногалогенных n -алканов с данными в табл. 1–4 существенно улучшается, если при расчетах коэффициентов a и b уравнения (4) не используются данные о $T_{\text{кип}}$ и $T_{\text{пл}}$ для первых трех членов ряда. Отступление свойств пер-

вых гомологов от общих закономерностей, наблюдаемых в гомологическом ряду, хорошо известно. Оно связано с существенным различием структуры молекул у первых членов ряда.

Рассчитанные по соотношению (4) значения температур плавления для первых 20 членов моногалогенных n -алканов, представленные в табл. 7, учитывают указанное обстоятельство. В скобках приведены отклонения экспериментальных величин от рассчитанных, а также средние абсолютные отклонения. Необходимо отметить, что рассчитанные значения температур плавления для 1-фтор-, 1-хлор- и 1-бромбутана отличаются от экспериментальных значений на 6 К. По всей вероятности, это может быть связано с возрастанием погрешности расчета на границах интерполяционного интервала. Среднеквадратичная погрешность значений $T_{\text{пл}}$, полученных с помощью интерполяционного соотношения (4) для четных

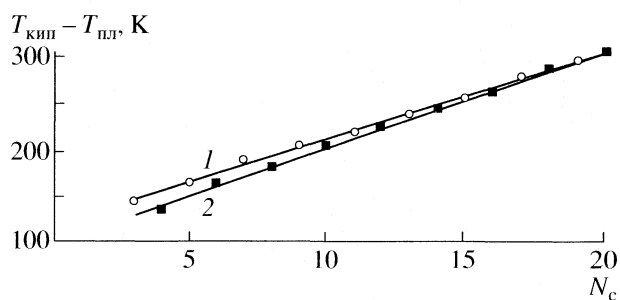


Рис. 2. Сопоставление разности $T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}}$ и числа атомов углерода в молекуле в гомологическом ряду нечетных (1) и четных (2) n -алканов.

Таблица 6. Коэффициенты уравнения (4) для моногалогензамещенных *n*-алканов

Hal	<i>a</i>	<i>b</i>	R^2	<i>a</i>	<i>b</i>	R^2
	четные			нечетные		
F	8.2192	139.3367	0.9958	8.5286	128.4000	0.9997
Cl	8.0673	175.4547	0.9935	8.5525	167.0175	0.9912
Br	8.1303	187.8382	0.9958	9.4083	164.3194	0.9848
I	8.1311	203.0692	0.9956	9.1444	181.5343	0.9948

Таблица 7. Рекомендуемые значения нормальных температур плавления ($T_{пл}$, К) моногалогензамещенных *n*-алканов (ΔT – среднее абсолютное отклонение, К)

N_C	<i>n</i> -Алканы	Галогензамещенные <i>n</i> -алканов			
		фтор	хлор	бром	йод
1	90.6	131.4	176	179.45	207.3
2	89.2	129.9	135.4	154.5	162.17
3	85.5	116.7	150.2	162.7	171.8
4	136.0	133.5 (5.7)	143.8 (6.15)	154.4 (6.4)	168.1 (1.5)
5	143.4	165.0	171.1 (3.1)	191.3 (–6.5)	202.6 (–15)
6	178.0	175.9 (–5.7)	184.8 (–5.6)	191.9 (–3.8)	202.9 (–4)
7	182.6	202.9	206.9 (–3.3)	221.0 (–3.9)	230.2 (–5.2)
8	216.3	210.3 (–1.1)	216.9	221.9 (–3.7)	231.6 (–4.1)
9	219.5	233.0	234.5 (–0.7)	244.6 (–0.4)	252.5 (0.7)
10	243.3	237.9 (0.3)	242.9	245.6 (–1.6)	254.4 (2.5)
11	247.4	257.0	257.4 (–1.1)	263.7 (–0.2)	270.8 (4.4)
12	263.5	260.4 (–0.2)	264.2 (–0.3)	264.1 (–0.4)	272.5 (1)
13	268.0	276.0 (0.2)	271.9 (2)	278.2 (1.2)	285.8 (–0.3)
14	278.7	277.1 (0.1)	282.0 (–3.9)	278.5 (0.3)	287.2 (–0.4)
15	283.0	290.7	285.6	289.6 (–1.4)	297.2 (0)
16	291.0	291.5 (–0.3)	290.4 (0.7)	291.4 (–0.3)	298.0 (–5)
17	295.1	301.5 (0.7)	296.0	297.6 (5.2)	306.7 (0.2)
18	301.0	302.7 (–0.5)	300.2 (1.6)	301.1 (0.3)	306.9 (0.1)
19	304.3	310.7 (1.5)	304.6	304.3 (7.4)	312.8 (2.4)
20	310.0	311.9 (–0.7)	309.4 (1.4)	308.9 (1.2)	314.2 (0.4)
	ΔT , К	1.4	2.5	2.6	2.0

и нечетных гомологов моногалогенных *n*-алканов, не превышает ± 3 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-08-00875).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balaban A.T., Joshi N., Kier L.B., Hall L.H. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1992. V. 32. P. 233.
2. Balaban A.T., Basak S.C., Colburn T., Grunwald G.D. // Ibid. 1992. V. 32. P. 233.
3. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Ed. by P.J. Linstrom and W.G. Mallard, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
4. James. C., Rossini F. // J. Chem. Eng. Data. 1961. V. 6. P. 268.

5. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 591 с.
6. TRC Thermodynamic Tables, Non-Hydrocarbons, Marsh K.N. (Director), The Texas A&M University System: College Station Tx., 1991, Supplement 64.
7. Timmermans J. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1921. V. 30. P. 62.
8. Timmermans J. // Ibid. 1911. V. 25. P. 300.
9. Timmermans J., Hennaut-Roland M. // J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. 1937. V. 34. P. 693.
10. Timmermans J. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1952. V. 61. P. 393.
11. Van de Vloed A. // Ibid. 1939. V. 48. P. 229.
12. Dreisbach R.R., Martin R.A. // Ind. Eng. Chem. 1949. V. 41. P. 2875.
13. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. Экспериментальные данные и методы расчета. СПб.: Химия, 1996. 311 с.
14. Timmermans J. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1935. V. 44. P. 17.
15. Timmermans J. // Ibid. 1934. V. 43. P. 626.
16. Saggir S. // Ibid. 1929. V. 38. P. 392.
17. Deese R.F. // J. Amer. Chem. Soc. 1931. V. 53. P. 3673.
18. Mair B.J. // J. Res. Natl. Bur. Stand. (U. S.). 1932. V. 9. P. 457.
19. Hesse J.E. // J. Chem. Eng. Data. 1967. V. 12. P.266.
20. Timmermans J., Martin F. // J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. 1928. V. 25. P. 411.
21. Wibaut J.P., Overhoff J., Jonker E.W. // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 1943. V. 62. P. 31.
22. Shirley D.A., Reedy // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 4886.
23. Becker H.J., Strating J. // Rec. Trav. Chim. 1940. V. 59. P. 933.
24. Stallberg G., Stallberg-Stenhagen S., Stenhagen E. // Acta Chem. Scand. 1952. V. 6. P. 313.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.11

**СУБСОЛИДУСНАЯ ОБЛАСТЬ И ТЕМПЕРАТУРА ЭВТЕКТИКИ
В НЕКОТОРЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ**

© 2007 г. Г. К. Моисеев*, А. Л. Ивановский***

Российская академия наук, Уральское отделение

**Институт металлургии, Екатеринбург*

*** Институт химии твердого тела, Екатеринбург*

E-mail: moiseev@imet.mplik.ru, ivanovskii@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 20.06.2006 г.

Выполнены оценки возможности образования твердых растворов в субсолидусной области для 15 бинарных эвтектических систем, в том числе для систем с “вырожденными” эвтектиками. Проанализирована взаимосвязь температуры эвтектического превращения с различными физико-химическими параметрами компонентов систем в эвтектической точке.

Согласно принятым представлениям, для бинарных систем без образования конгруэнтно (инконгруэнтно) плавящихся фаз могут существовать два типа эвтектик. Первый тип (А) составляют “классические” эвтектики, состав которых по одному из компонентов меняется в пределах 1–99 ат. %. Второй тип (В) образуют так называемые “вырожденные” эвтектики, где содержание одного из компонентов много меньше 1 ат. % [1]. Температура превращения (t_3) эвтектик типа А существенно меньше температуры плавления ($t_{пл}$) их более низкоплавкого компонента. Для эвтектик типа В температура превращения и $t_{пл}$ компонента, содержание которого является преобладающим, сравнимы [2–4]. Например, для “вырожденных” эвтектик в системах Ga–Si и In–Si, в которых содержание кремния в эвтектической точке составляет ~ 0.006 и 2×10^{-8} ат. % [2], температуры превращения равны 29.77°C (Ga–Si) и 156.63°C (In–Si), т.е. в пределах погрешности совпадают с $t_{пл}$ чистых галлия и индия соответственно [4]. Следовательно, можно утверждать, что понятие “вырожденной” эвтектики является достаточно неопределенным: экспериментальная фиксация влияния компонента с малым содержанием на свойства таких систем крайне затруднена.

Даже для эвтектик типа А приводимые разными авторами составы и t_3 могут заметно отличаться, см. [2–4]. Например, сообщается, что в эвтектической точке системы Ag–Si содержание кремния составляет 11.3, 10.7 или 11.15 ат. %, а $t_3 = 848$, 845 или 830°C. Для “вырожденных”, эвтектик неопределенность оценок состава и t_3 существенно выше.

По существующим представлениям, в бинарных системах твердая фаза в эвтектической точке и при $t < t_3$ представляет собой механическую смесь компонентов, тогда как возможность обра-

зования твердых растворов (ТР) в этой области специально не анализировалась.

В настоящей работе на примере 15 бинарных металлических систем выполнен анализ возможности образования твердых растворов в субсолидусной области температур во все интервале их составов, а также предпринята попытка выявления зависимостей t_3 от различных физико-химических параметров этих систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов выбраны три группы бинарных систем – I: Cr–M (M = Lu, U, Pu), II: Ge–M (M = Sn, In, Zn, Tl, Pb, Bi) и III: Si–M (M = Be, Al, Ga, In, Ag, Au). В системах группы I, образующихся с участием хрома, представлены “классические” эвтектики (тип А); для систем с участием германия (группа II) характерно наличие “вырожденных” эвтектик (тип В), в кремнийсодержащих системах (группа III) присутствуют эвтектики обоих типов (А и В) [2–4].

При анализе возможности образования твердых растворов в этих системах исходили из известных условий взаимной растворимости веществ (с образованием ТР), которые подразумевают: подобие их кристаллического строения, типа химической связи (компоненты должны быть родственными по химической природе), а также близость атомных радиусов (r) компонентов. Согласно [5], отношение этих радиусов $\Delta r = (r_i - r_j)/r_i$, где $r_i > r_j$, не должно превышать $\sim 13.5\%$. Это условие в виде:

$$R_{A-M} = ((r_A - r_M)/r_A) \times 100 \quad (1)$$

использовано для оценки возможности образования ТР в изучаемых системах. Здесь $r_A = x(A)r_{ат}(A)$, $r_M = x(B)r_{ат}(B)$; $x(i)$ – мольные (атом-

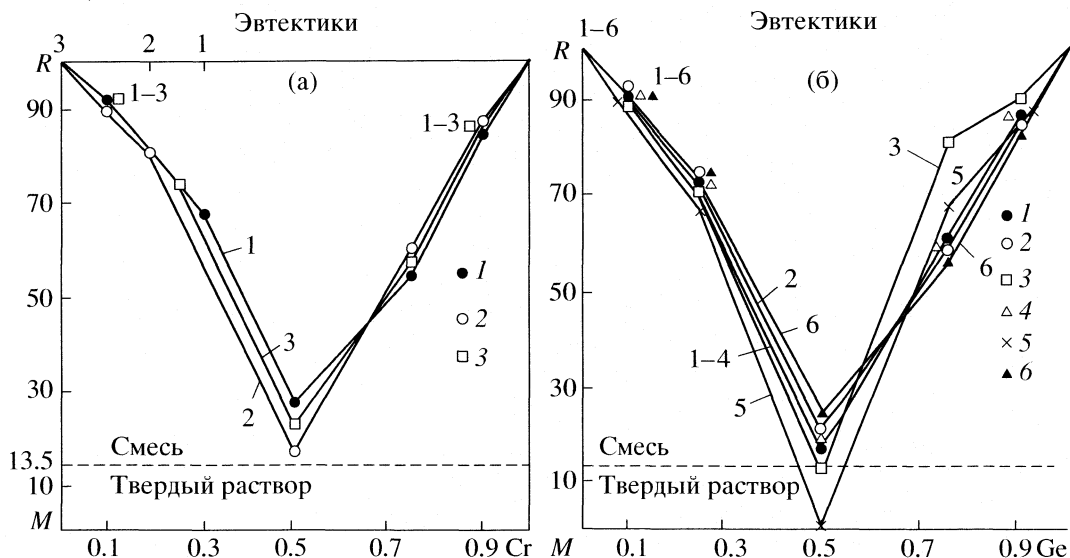


Рис. 1. Вероятность образования механической смеси компонентов (R_{A-B} , %) в субсолидусной области ($t < t_3$) в системах M-Cr (а) для M = Lu (1), U (2), Pu (3); в системах M-Ge (б) для M = In (1), Pb (2), Sn (3), Tl (4), Zn (5), Bi (6).

ные) доли компонентов; $r_{at}(i)$ – радиусы атомов компонентов по [6]. Тогда, при $R_{A-M} < 13.5\%$ полагали, что для таких составах нельзя исключить образование твердого раствора.

Кроме того, для каждой из рассмотренных нами групп систем I–III выполнен анализ коррелятивных зависимостей температур эвтектических превращений от физико-химических параметров компонентов этих систем в эвтектической точке: средней концентрации валентных электронов (N), величины средней электроотрицательности (E) и среднего расстояния между атомами (R).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Возможность образования твердых растворов

Результаты расчетов параметров R_{A-M} для групп систем I–III, приведенные на рис. 1 и 2, позволяют сделать следующие заключения. Для всех систем их эвтектические субсолидусные составы являются механическими смесями компонентов. С другой стороны, в области эквиатомных составов для систем Be-Si, Ga-Si, Sn-Ge и Zn-Ge образование твердых растворов в рамках используемого условия (1) оказывается возможным. Температуры их образования неизвестны, хотя можно допустить, что формирование этих ТР будет происходить при $t \leq t_3$. По-видимому, возможность образования твердых растворов в простых эвтектических металлических системах отмечена впервые, и целесообразно ее экспериментально проверить, например, для “классической” системы Be-Si.

Зависимость t_3 от концентрации валентных электронов (N)

Рассмотрены зависимости $t_3 = f(N)$, где $N(A-B) = \Delta n_c(A, B) / \Sigma n_c(A, B)$ компонентов в эвтектической точке. В свою очередь, $n_c(A$ или $B) = e_v x(A$ или $B)$, где e_v – число валентных электронов каждого из компонентов; $x(A$ и $B)$ – мольные доли компонентов в эвтектической точке. Например, в системе Ag-Si эвтектика имеет состав: $x(\text{Ag}) = 0.1105$ и $x(\text{Si}) = 0.8895$ (таблица). Учитывая, что $e_v(\text{Si}) = 3s^2 3p^2 = 4e$ и $e_v(\text{Ag}) = 5s^1 = 1e$, то $n_c(\text{Si}) = 4e \times 0.1105 = 0.442e$, $n_c(\text{Ag}) = 1e \times 0.8895 = 0.8895e$ и $N(\text{Ag-Si}) = 0.3361e$. Подобные расчеты сделаны для всех групп систем.

Для систем групп I и II зависимости $t_3 = f(N)$ можно представить линейными зависимостями (здесь и далее t_3 в °C):

$$t_3 \sim 2403.8626 - 1795.895N \pm 1\%, \quad (2)$$

$$t_3 \sim 5876.67 - 5666.67N \pm 21.8\%. \quad (3)$$

Из рис. 3. видно, что с ростом N происходит уменьшение t_3 . Полученные отклонения расчетных t_3 от известных для “вырожденных” эвтектик могут быть обусловлены погрешностями определения их состава и температур эвтектического превращения.

Для систем группы III зависимость $t_3 = f(N)$ описывается уравнением:

$$t_3 \sim 1165 - 950N \pm 13.1\%. \quad (4)$$

Исключения составляют системы Ga-Si и Au-Si – в том случае, если использовать значения t_3 согласно [2], см. таблицу, когда различие рассчитанных по (4) и справочных t_3 очень велико. С другой

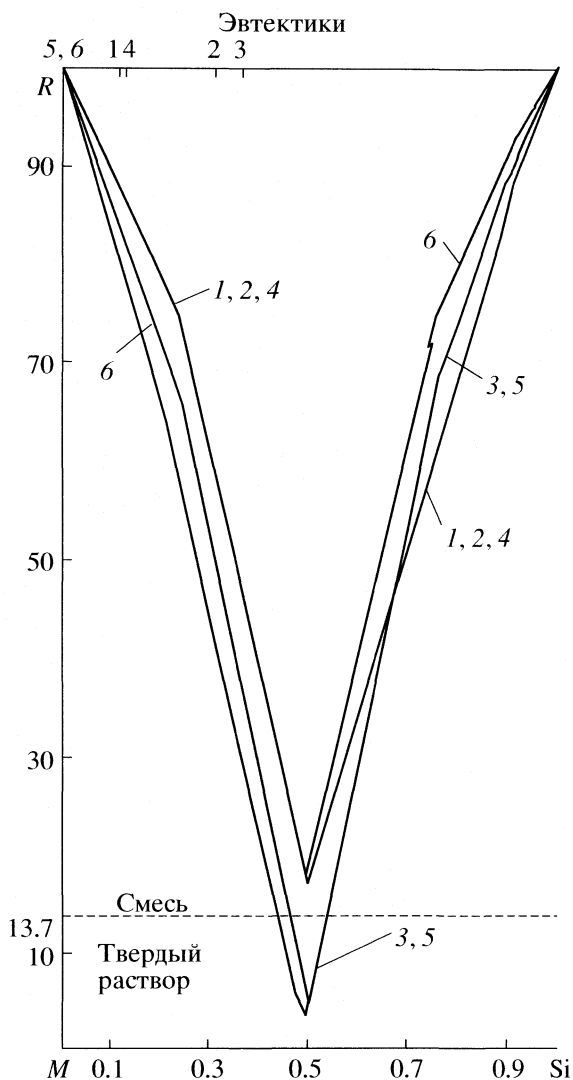


Рис. 2. Вероятность образования механической смеси компонентов системы (M-Si) (группы III) для M = Ag (1), Au (2), Be (3), Al (4), Ga (5), In (6).

стороны, учитывая $t_{пл}$ галлия ($\sim 30^\circ\text{C}$), можно предположить, что эвтектика в системе Ga-Si отсутствует: если принять t_3 этой системы, согласно оценкам по (4), равной 215.2°C , то эвтектика должна иметь состав 97.35 ат. % (Si) + 2.65 ат. % Ga, что маловероятно. Нельзя исключить, что данные [2] для системы Ga-Si получены в существенно неравновесных условиях.

Аналогичный вывод может относиться и к данным [2] для системы Au-Si. Близость многих физико-химических параметров Ag и Au и, в частности, их температур плавления: 960.5°C (Ag) и 1063.4°C (Au), делает затруднительными отнесение значительного (около 500°C) различия t_3 в родственных системах Ag-Si и Au-Si, сообщаемого в [2], разной природой серебра и золота. Поэтому представляется целесообразной дополнительная экспериментальная проверка состава и

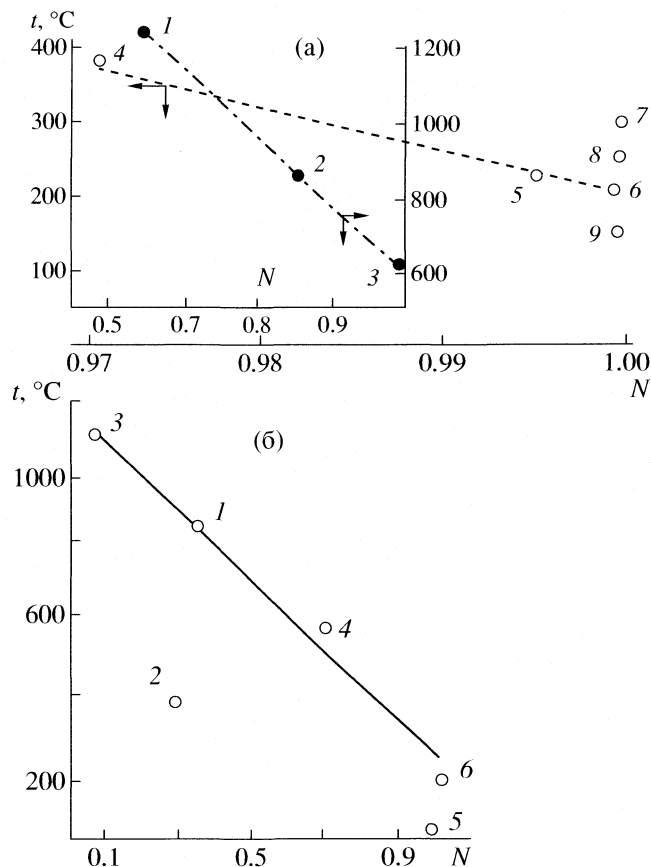


Рис. 3. Зависимости $t_3 = f(N)$: а – для систем группы I (1–3): Cr-(Lu, U, Pu) и группы II (4–9): Ge-(Zr, Sn, Pb, Tl, Bi, In); б – для систем группы III (1–6): Si-(Ag, Au, Be, Al, Ga, In).

температуры эвтектики в системе Au-Si. Если считать состав эвтектики по [2] правильным, то по зависимости (4) для системы Au-Si значение $t_3 \sim 894^\circ\text{C}$ является более корректной величиной, чем $t_3 \sim 370^\circ\text{C}$ [2] – с учетом наших результатов, полученных для систем (Ag, Be, Al, In)-Si.

Зависимость t_3 от электроотрицательности (E) компонентов

Для рассматриваемых групп систем I–III при эвтектическом составе компонентов проведен анализ зависимостей $t_3 = f(E)$, где $E(A-B) = \Delta E(A, B)/\Sigma E(A, B)$. Здесь $E(A, B) = \text{ЭО}(A \text{ или } B) \cdot x(A \text{ или } B)$, где ЭО (A, B) – электроотрицательности компонентов, и $x(A, B)$ – мольные доли компонентов в эвтектической точке. Например, в системе Zn-Ge значения ЭО(Zn) и ЭО(Ge) равны соответственно 1.84 и 2.054 [7]; $x(\text{Zn})$ и $x(\text{Ge})$ в эвтектической точке 0.055 и 0.945; т.е. $E(\text{Zn})$ и $E(\text{Ge})$: 0.113 и 1.7388. Тогда $E(\text{Zn-Ge}) = (1.7388 - 0.113)/(1.7388 + 0.113) = 0.87796$.

Результаты оценок для рассмотренных систем иллюстрирует рис. 4. Видно, что в общем случае

Составы (y , ат. %) и температуры эвтектических превращений (t_3 , °C) для 15 бинарных систем: экспериментальные данные в сравнении с расчетами

Система	y	t_3	N		E		R	
			t_3	δ , %	t_3	δ , %	t_3	δ , %
	Эвтектика по [1–3]		Расчет					
Lu–Cr	39.5	1250	1250	~0	1250	~0	1224.1	2.1
U–Cr	19.0	860	868.4	1	909.5	5.8	912.9	6.1
Pu–Cr	~1	620	620	~0	620	~0	610	1.6
In–Ge	~0.05	156.3	214.2	37.1	241.4	54.4	265	69.5
Pb–Ge	0.02–0.07	327	215.1	34.2	241.3	54.4	264.8	19.0
Sn–Ge	~0.26	231.9	239.5	3.3	246.8	6.4	269.4	16.1
Tl–Ge	~0.04	303.4	213.4	29.7	241.2	-20.4	264.77	12.6
Zn–Ge	~5.5	394	372.5	5.4	390.4	-0.9	394	~0
Bi–Ge	0.02–0.03	271	213.5	21.2	240.6	-11.2	264.4	2.4
Ag–Si	10.7	845	843.9	0.3	730	-13	720	14.4
Au–Si	31	(370)	894.2	141.7	890–1020	158	950	157
Be–Si	38.5	1090	1109.1	1.75	1090	~0	1090	~0
Al–Si	11.3	577	501.9	13.0	700	21.3	7100	23
Ga–Si	~0.006	~29.8	215.2	617.3	80	167	100	233
In–Si	~2 × 10 ⁻⁸	~156.6	215.0	37.3	80	-50	100	36

Обозначения: y – атомные % Cr, Ge или Si; N , E и R – оценки по коррелятивным зависимостям $t_3 = f(N, E, R)$; δ – отклонения от экспериментальных данных [2–4].

рост E сопровождается уменьшением величин t_3 . Соответствующие зависимости для эвтектик I и II групп имеют вид:

$$t_3 \sim 1329.3 - 727.483E \pm 1.9\%, \quad (5)$$

$$t_3 \sim 1470.77 - 1230.77E \pm 24.6\%. \quad (6)$$

Результаты сравнения расчетных и справочных t_3 проведены в таблице. Возможные причины их различий для некоторых систем группы II обсуж-

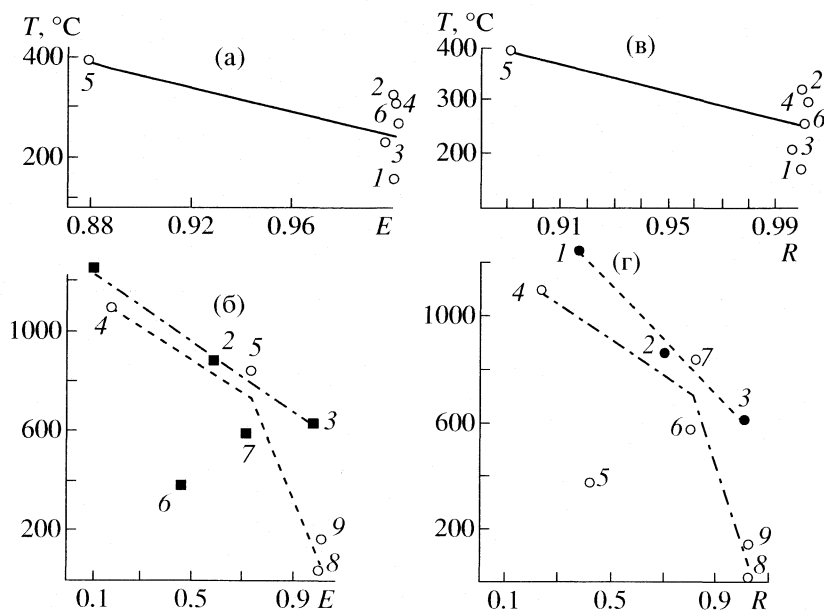


Рис. 4. Зависимости $t_3 = f(E)$ – а, б и $t_3 = f(R)$ – в, г для систем группы II (1–6): Ge–(In, Pb, Sn, Tl, Zn, Bi) – а, в; для систем группы I (1–3): Cr–(Lu, U, Pu) и группы III (4–9): Si–(Be, Ag, Au, Al, Ga, In) – б, г.

дались ранее. По графической зависимости $t_3 = f(E)$ для систем группы III (рис. 4) мы оценили величины t_3 . При этом получено, что для системы Au–Si значение $t_3 \sim 955^\circ\text{C}$, что неплохо согласуется с величиной, оцененной по коррелятивной зависимости $t_3 = f(N)$, и подтверждает необходимость ревизии значения $t_3(\text{Au–Si}) = 370^\circ\text{C}$, приведенного в [2].

Зависимость t_3 от радиусов атомов компонентов (R)

Исследованы зависимости в точке эвтектики $t_3 = f(R)$. Здесь $R = \Delta r(A, B) / \Sigma r(A, B)$; r – радиус атома компонента (нм), умноженный на его мольную долю в точке эвтектики; $\Delta r = r(A) - r(B)$ и $\Sigma r = r(A) + r(B)$. Например, в системе (Lu + Cr) величины $r(\text{Lu}) = 0.174$ и $r(\text{Cr}) = 0.127$ нм [4]; $r(\text{Lu}) = 0.605 \times 0.174 = 0.10527$, $r(\text{Cr}) = 0.395 \times 0.127$, $\Delta r = 0.10527 - 0.05 = 0.05527$, $\Sigma r = 0.10527 + 0.05 = 0.15522$ и $R = 0.356$.

Результаты приведены в таблице и на рис. 4. В системах групп I и II зависимости $t_3 = f(R)$ описываются уравнениями:

$$t_3 \sim 1572.11 - 977.455R \pm 3.3\%, \quad (7)$$

$$t_3 \sim 1445.82 - 1181.82R \pm 19.9\%. \quad (8)$$

Для систем группы III единой линейной зависимости $t_3 = f(R)$ не выявлено. На основании графической обработки данных сделана оценка величин t_3 . Для систем всех групп с ростом R величины t_3 уменьшаются. В системе Au–Si значение $t_3 \sim 1000^\circ\text{C}$, что согласуется с нашими предыдущими оценками этой величины по коррелятивным зависимостям $t_3 = f(N)$: $\sim 897^\circ\text{C}$ и $t_3 = f(E)$: $\sim 955^\circ\text{C}$.

Таким образом, для 15 бинарных металлических систем с “классическими” и “вырожденными” эвтектиками выполнены оценки возможности образования твердых растворов в субсолидусной области, установлено, что при эвтектических составах твердая фаза является механической смесью компонентов. С другой стороны, впервые обнаружена возможность образования твердых растворов в системах Si–Be, Si–Ga, Ge–Sn, Ge–Zn при эквиатомных соотношениях компонентов, которая требует экспериментальной проверки.

Выполнен анализ взаимосвязи температур эвтектического превращения и концентрации валентных электронов (N), электроотрицательностей (E) и атомных радиусов (R) компонентов – с учетом имеющихся данных по составам эвтектик. Обнаружено, что рост N , E и R сопровождается уменьшением величин t_3 . Полученные численные зависимости $t_3 = f(N, E, R)$ позволили оценить величины t_3 , их отклонения от экспериментальных величин составляют: 1–3.3% (системы Cr–(Lu, U, Pu)); 20–25% (системы Ge–(In, Pb, Sn, Tl, Zn, Bi)) и $\sim 13\%$ (системы Si–(Ag, Au, Be, Al, Ga, In)).

На основе анализа полученных коррелятивных зависимостей высказано предположение, что в системе Ga–Si “вырожденная” эвтектика не существует. Для системы Au–Si приводимая в [2] величина $t_3 = 370^\circ\text{C}$ является некорректной. Согласно оценкам, для этой системы $t_3 \sim 900\text{--}1000^\circ\text{C}$. Предложенная методика может быть использована для коррекции и оценки t_3 в сериях “классических” эвтектических бинарных системах, где один из компонентов является одинаковым.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04–03–33109).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Залкин В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987. 151 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, Т. 2. 1997. 1024 с.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, Т. 2. 1999. 880 с.
5. Краткая химическая энциклопедия / Ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия, 1967. Т. 5. 1184 с.
6. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. школа, 1997. 527 с.
7. Сироткин О.С., Трубачева А.М., Сироткин П.О. // Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 5. С. 14.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.4:542.943

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ТЕТРАЦЕНА
СИНГЛЕТНЫМ КИСЛОРОДОМ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ
1,4-ДИОКСАН–ВОДА И ПИРИДИН–ВОДА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДЫ

© 2007 г. Е. А. Венедиктов, Е. Ю. Туликова

Российская академия наук,
Институт химии растворов, Иваново
E-mail: eav@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 10.02.2006 г.

Исследована кинетика окисления тетрацена синглетным молекулярным кислородом в смешанных растворителях 1,4-диоксан–вода и пиридин–вода. Установлено ускоряющее влияние воды на кинетику этого процесса. Наблюдаемый кинетический эффект объяснен в рамках сольватационных свойств молекул воды, включенных в “сетку ее водородных связей”.

Фотоокисление полиаценов кислородом воздуха является одним из классических примеров реакции [4 + 2] циклоприсоединения синглетного молекулярного кислорода ($^1\text{O}_2$, $^1\Delta_g$) к ненасыщенным органическим соединениям [1–7], имеющей важное теоретическое и практическое значение, например, для органической химии [2, 5–7], биологии [4, 7] и экологии [7–10].

Кинетика этой реакции зависит от растворителя и может быть объяснена в рамках сольватационной стабилизации эксиплексного интермедиа [7, 11–13]. Вода вносит свою специфику в протекание процесса [6, 7, 11]. Однако природа этого влияния остается до конца не ясной.

В настоящей работе мы изучили реакцию [4 + 2] циклоприсоединения $^1\text{O}_2$ на примере сенсibilизированного фотоокисления тетрацена в смешанных растворителях 1,4-диоксан–вода и пиридин–вода переменного состава и установили факт усиления этой реакции в присутствии воды. Показали, что наблюдаемый кинетический эффект может быть объяснен в рамках сольватационных свойств молекул воды, включенных в “сетку ее водородных связей”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрацен был получен согласно [14 и там же ссылки на более ранние работы]. Палладиевый комплекс мезопорфирина IX диметилового эфира (Pd-МП) синтезирован по методу [15, 16]. Пиридин и 1,4-диоксан подготовлены согласно [17]. Для приготовления смешанных растворителей использовали однократно перегнанную воду.

Циклоприсоединение $^1\text{O}_2$ моделировали реакцией сенсibilизированного фотоокисления тетрацена ($c \sim 7 \times 10^{-5}$ моль/л) на воздухе. Процесс проводили в присутствии Pd-МП ($c = 3 \times 10^{-5}$ моль/л),

как сенсibilизатора, выбор которого был обусловлен рядом причин. Во-первых, Pd-МП обладает высокой устойчивостью к фотоокислению и не расходуется за время проведения фотохимического эксперимента. Во-вторых, квантовый выход фотогенерации $^1\text{O}_2$ достигает предельной для этого соединения величины, близкой к единице. В третьих, Pd-МП имеет спектральные характеристики, позволяющие избирательно проводить его фотовозбуждение, не затрагивая тетрацен. Растворы освещали в стеклянной кювете с притертой крышкой размером 1×1 см через стеклянный светофильтр ОС-11 с коротковолновой границей пропускания при 500 нм. Источником света служил осветитель от спектрального комплекса КС-ВУ-2, оснащенный оптической лампой ОП-0.3-33. Процесс окисления контролировали спектрофотометрически, проводя измерение убыли тетрацена в области электронного перехода при 472–476 нм в зависимости от природы растворителя.

Спектрофотометрические измерения осуществляли на спектрофотометре СФ-18. Инфракрасные спектры поглощения растворов записывали на спектрофотометре ИКС-29 относительно пропускания воздуха, используя разборную кювету из CaF_2 с толщиной слоя ~ 0.0025 см. Разрешенную во времени люминесценцию $^1\text{O}_2$ измеряли на модернизированном лазерном импульсном флуориметре LIF-200 [18]. Содержание воды в исходных органических растворителях определяли на установке кулонометрического титрования УКТ-5.

Все исследования проведены при 295 К. Перед измерениями растворы выдерживали в течение 20 ч после приготовления. Кинетические данные обработаны методом наименьших квадратов.

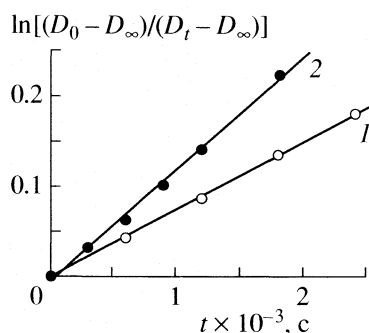


Рис. 1. Кинетические зависимости реакции сенсibilизированного фотоокисления тетраена в пиридине, содержащем ~0.03 (1) и 11.07 (2) моль/л воды.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно [3, 12, 19, 20], что легкость, с которой на воздухе протекает сенсibilизированное фотоокисление тетраена, выгодно отличает его от более низкомолекулярных родственных соединений. Реакция обусловлена исключительно образованием молекул $^1\text{O}_2$ [21, 22] и сопровождается убылью поглощения тетраена. Линейный харак-

Время жизни $^1\text{O}_2$ и кинетические параметры реакции окисления тетраена в смешанных растворителях 1,4-диоксан-вода и пиридин-вода переменного состава

Содержание воды		$\tau \times 10^6, \text{c}$	$k_{\text{эф}}/k_{\text{эф}, \text{б}}$	$k_r/k_{r, \text{б}}$	$k_r \times 10^{-7}, \text{моль}^{-1} \text{л с}^{-1}$
мол. доли	моль/л				
1,4-диоксан-вода					
–	~0.28	25.8	1.90	2.21	3.1
0.13	1.66	26.8	1.97	2.20	3.1
0.22	3.04	20.5	1.96	2.87	4.0
0.29	4.43	20.1	2.08	3.11	4.4
0.36	5.81	18.8	2.17	3.46	4.8
0.41	7.19	18.6	2.18	3.52	4.9
0.46	8.58	17.6	2.22	3.78	5.3
0.55	11.35	16.3	2.21	4.07	5.7
пиридин-вода					
–	~0.03	17.5	2.22	3.80	5.3
0.10	1.38	17.3	2.27	3.94	5.5
0.19	2.77	17.0	2.51	4.43	6.2
0.27	4.15	15.9	2.64	4.97	7.0
0.33	5.53	14.9	2.90	5.83	8.2
0.39	6.92	13.7	3.17	6.94	9.7
0.44	8.30	13.3	3.45	7.79	10.9
0.53	11.07	10.6	3.37	9.53	13.3

Примечание. Погрешности измерения $k_{\text{эф}}$ и τ не превышали 2 и 5% соответственно. В бензоле $\tau = 30$ мкс.

тер кинетических зависимостей в координатах $\ln[(D_0 - D_\infty)/(D_t - D_\infty)] - t$ (рис. 1) свидетельствует о ее первом порядке [23]:

$$-d[T]/dt = k_{\text{эф}} [T], \quad (1)$$

где $k_{\text{эф}}$ – эффективная константа скорости; $[T]$ – концентрация тетраена; t – время. При этом порядке реакции величину $k_{\text{эф}}$ рассчитывали из спектрофотометрических данных по уравнению

$$\ln[(D_0 - D_\infty)/(D_t - D_\infty)] = k_{\text{эф}} t. \quad (2)$$

Здесь D_0 , D_t и D_∞ – величины начальной, текущей и конечной оптической плотности раствора в области поглощения тетраена соответственно. Экспериментальные данные реакции в исследуемых растворителях были сопоставлены с кинетическими данными этой реакции в бензоле, как эталонном растворителе. В таблице приведены отношения величин $k_{\text{эф}}$ в этих средах, которые позволяют получить представление об изменении истинной константы скорости процесса k_r .

В случае, когда соблюдаются условия одинакового фотовозбуждения, изменение k_r можно рассчитать с помощью выражения [12, 13]:

$$k_r/k_{r, \text{б}} = (k_{\text{эф}}/k_{\text{эф}, \text{б}}) \times (\tau_{\text{б}}/\tau), \quad (3)$$

где τ – время жизни $^1\text{O}_2$; “б” – символ, обозначающий кинетические параметры в бензоле. В таблице приведены $k_r/k_{r, \text{б}}$. Исходя из собственного значения $k_{r, \text{б}} = 1.4 \times 10^7 \text{ моль}^{-1} \text{ л с}^{-1}$ в дейтеробензоле [12], которое находится в удовлетворительном согласии с литературными данными [3, 19, 20], найдены значения k_r в других растворителях (таблица).

Как видно из таблицы, несмотря на то, что при низких концентрациях (≤ 1.66 моль/л) вода практически не оказывает влияния на кинетику процесса, дальнейшее увеличение ее содержания приводит к росту k_r . При этом концентрационная зависимость k_r описывается линейной функцией. Графики этой зависимости показаны на рис. 2. В аналитической форме они могут быть представлены уравнениями

$$k_r = (3.53 \pm 0.19) \times 10^7 + [(8.81 \pm 0.28) \times 10^6] \times [\text{H}_2\text{O}], \quad r = 0.998 \quad (4)$$

и

$$k_r = (3.48 \pm 0.12) \times 10^7 + [(2.06 \pm 0.16) \times 10^6] \times [\text{H}_2\text{O}], \quad r = 0.988 \quad (5)$$

для пиридинового и диоксанового растворов соответственно. Из графических и аналитических иллюстраций видно, что одна и та же концентрация воды оказывает неодинаковый кинетический эффект в разных органических соразтворителях. Наибольшую величину он имеет в пиридине.

Важное значение для понимания природы этого влияния имеет информация о состоянии воды в этих средах, которая была получена методом ИК-спектроскопии.

Анализ ИК-спектров смешанных растворителей (рис. 3), измеренных в области валентных колебаний O–H-групп, показывает, что поглощение воды в 1,4-диоксане и пиридине различно и, в свою очередь, зависит от ее концентрации. В 1,4-диоксане, содержащем ≤ 0.83 моль/л воды, спектр поглощения имеет сильные полосы с максимумами при 3584 и 3525 см^{-1} и лишь слабое по интенсивности плечо при ~ 3265 см^{-1} . В пиридине при практически той же концентрации воды спектр поглощения O–H-групп характеризуется широкой полосой с максимумом при 3420 см^{-1} и более выраженным плечом при ~ 3265 см^{-1} . Согласно [24–26], низкочастотное поглощение отражает колебательные свойства молекул воды, включенных в “сетку ее водородных связей”, в то время как высокочастотное поглощение связано с колебательными свойствами молекул воды в составе комплексов с органическим растворителем (гетеросольватом) [26, 27]. С ростом содержания воды интенсивность низкочастотного плеча по отношению к интенсивности высокочастотных полос в этих растворах возрастает. Причем в пиридине это явление выражено сильнее, чем в 1,4-диоксане. На основании этих данных можно заключить, что при прочих равных условиях доля молекул воды, включенных в “сетку ее водородных связей”, в пиридине выше, чем в 1,4-диоксане. Этот вывод согласуется с представлением о более гидрофобном характере пиридина [28].

Выше было отмечено, что относительно небольшие добавки воды к органическим растворителям не оказывают заметного влияния на кинетику реакции. Можно предположить, что в этом случае скорость процесса определяется свойствами органического соразтворителя [12, 13]. Следовательно, при более высоких концентрациях наблюдаемый кинетический эффект воды можно приписать свойствам ее молекул, включенных в “сетку ее водородных связей”. Это предположение находит свое подтверждение в следующих результатах.

Мы определили, что между константой скорости реакции и интенсивностью низкочастотного поглощения O–H-групп воды при 3180 см^{-1} имеет место зависимость (рис. 4). Если ее аппроксимировать прямыми, то нетрудно видеть, что они имеют тенденцию к схождению в области высоких концентраций воды. Несмотря на то, что приведенные на рис. 4 параметры точки пересечения прямых занижены, полученные экспериментальные данные подтверждают возможность описания кинетики процесса в рамках свойств молекул воды, включенных в “сетку ее водородных связей”.

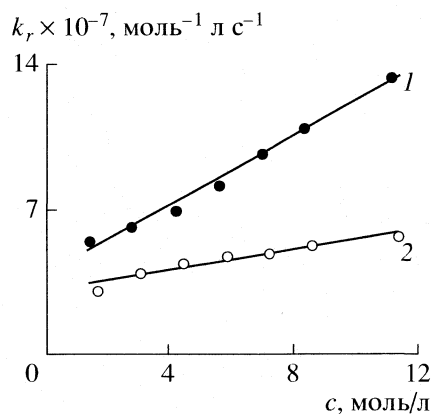


Рис. 2. Зависимости константы скорости реакции сенсibilизированного фотоокисления тетрацена от содержания воды в пиридине (1) и 1,4-диоксане (2).

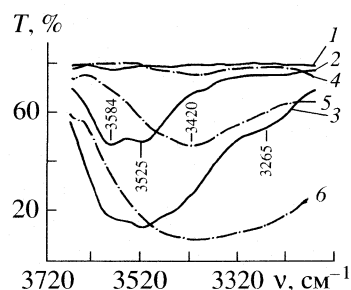


Рис. 3. Измеренные в области валентных колебаний O–H-групп ИК-спектры поглощения смешанных растворителей 1,4-диоксан–вода (1–3) и пиридин–вода (4–6), содержащих ~ 0.03 (4), ~ 0.28 (1), 0.58 (5), 0.83 (2), 2.77 (6) и 3.04 (3) моль/л воды.

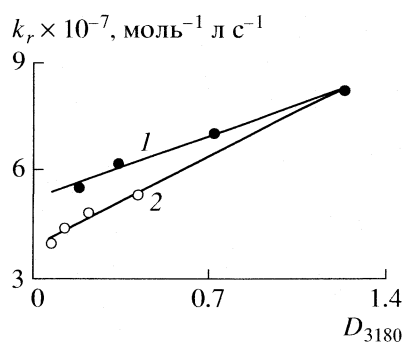


Рис. 4. Зависимости константы скорости реакции сенсibilизированного фотоокисления тетрацена от величины низкочастотного поглощения O–H-групп воды при 3180 см^{-1} в смешанных растворителях пиридин–вода (1) и 1,4-диоксан–вода (2).

На основании полученных данных можно сделать вывод, что специфика реакции [4 + 2] циклоприсоединения $^1\text{O}_2$ к тетрацену, протекающей в водно-органических средах, связана с сольватационными свойствами молекул воды, включенных в

“сетку ее водородных связей”. При этом эффект органического соразтворителя объясняется в рамках его влияния на вероятность образования такого состояния воды.

Авторы выражают благодарность А.С. Семейкину за предоставление палладиевого комплекса порфирина, В.Н. Афанасьеву и М.Д. Чекуновой за помощь в работе, В.Е. Петренко за полезное обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. 616 с.
2. Clennan E.L. // *Tetrahedron*. 2000. V. 56. P. 9151.
3. Шляпинтох В.Я., Иванов В. Б. // *Успехи химии*. 1976. Т. 45. С. 202.
4. Фут Х. Свободные радикалы в биологии / Под ред. Прайор У. М.: Мир, 1979. Т. 2. С. 96
5. Frimer A.A. // *Chem. Rev.* 1979. V. 79. P. 359.
6. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
7. Lissi E.A., Encinas M.V., Lemp E., Rubio M.A. // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. P. 699.
8. Dabestani R., Ellis K.J., Sigman M.E. // *J. Photochem. Photobiol.* 1995. V. 86. P. 231.
9. Madhavan D., Pitchumani K. // *Ibid.* 2002. V. 153. P. 205.
10. Choi J., Oris J.T. // *Aquatic Toxicology*. 2003. V. 65. P. 243.
11. Aubry J.-M., Mandard-Cazin B., Rougee M., Bensasson R.V. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. P. 9159.
12. Venedictov E.A., Tulikova E.Yu. // *Tetrahedron Letters*. 2003. V. 44. P. 3215.
13. Вenedиктов Е.А., Туликова Е.Ю. // *Журн. физ. химии*. 2005. Т. 79. № 12. С. 2181.
14. Клар Э. Полициклические углеводороды. М.: Химия, 1971. 455 с.
15. Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 517 с.
16. Adler A.D., Longo F.R., Kampas F., Kim J. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. V. 32. P. 2443.
17. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 437 с.
18. Вenedиктов Е.А., Токарева О.Г. // *Кинетика и катализ*. 2000. Т. 41. № 2. С. 186.
19. Stevens B., Perez S.R., Ors J.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1974. V. 96. P. 846.
20. Красновский А.А. мл., Вenedиктов Е.А., Черненко О.М. // *Биофизика*. 1982. Т. 27. С. 966.
21. Krasnovsky A.A., jr., Litvin F.F. // *Photochem. Photobiol.* 1974. V. 20. P. 133.
22. Вenedиктов Е.А., Красновский А.А., мл. // *Химия высоких энергий*. 1980. Т. 14. С. 531.
23. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. М.: Мир, 1985. 264 с.
24. Гуриков Ю. В. Структура и роль воды в живом организме / Под ред. М.Ф. Вукса, А.И. Сидорова. Л.: Изд-во ЛГУ, 1966. С. 103.
25. Ейзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеониздат, 1975. 279 с.
26. Сироткин В.А., Соломонов Б.Н., Файзуллин Д.А., Федотов В.Д. // *Журн. структур. химии*. 2000. Т. 41. № 6. С. 1205.
27. Кесслер Ю.М., Петренко В.Е. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2003. С. 6.
28. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 312 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.13+541.1+661.49

О ПРИРОДЕ ПРОМЕЖУТОЧНОГО СОЕДИНЕНИЯ В РЕАКЦИИ $ZnO + H_2O_2$

© 2007 г. Г. Л. Григорян, П. С. Гукасян, А. И. Мартирян, А. А. Бегларян, Г. С. Григорян

Ереванский государственный университет, Армения

E-mail: garnikg@ysu.am, gevsgrig@ysu.am

Поступила в редакцию 03.05.2006 г.

Изучены свойства промежуточного соединения, образующегося на поверхности с частичным переходом в газовую фазу при взаимодействии паров пероксида водорода с оксидом цинка. На основании анализа экспериментально полученных данных установлено, что в роли промежуточного соединения могут выступать пероксид цинка и его пероксосолеват.

В гетерогенной реакции паров H_2O_2 с солями и оксидами [1–3] происходит химический перенос вещества. Перенос осуществляется с помощью промежуточного соединения (ПС), которое образуется на поверхности и частично переходит в газовую фазу. ПС проявляет определенную устойчивость в газовой фазе, но легко разлагается в жидкой среде и при соприкосновении с поверхностью твердого тела с выделением исходного соединения, воды и кислорода. Все этапы химического переноса протекают при сравнительно низких температурах (начиная от 273 К). Для установления механизма этих реакций в первую очередь необходимо выяснить природу и химические свойства ПС (в настоящей работе – на примере ZnO).

На пути решения поставленной задачи важно вспомнить, что в зависимости от природы твердого контакта, в ходе гетерогенного разложения паров пероксида водорода на его поверхности образуются ионы и радикалы [4, 5]. Во всех случаях часть радикалов с поверхности переходит в газовую фазу. Методом вымораживания радикалов показано, что они являются гидропероксидными радикалами (HO_2). Принимая во внимание тот факт, что процесс образования ПС происходит в результате гетерогенного разложения H_2O_2 и оно переходит в газовую фазу симбатно с радикалами HO_2 [1, 3], можно полагать, что образующиеся ионы и радикалы входят в состав ПС, придавая ему ионную или радикальную природу. Для проверки такой возможности в данной работе в первую очередь изучены электрические и парамагнитные свойства газовой смеси в условиях химического переноса после ее выхода из реактора.

Электрические и парамагнитные свойства ПС

Исследования проводились в проточных условиях с помощью стеклянной вакуумной установ-

ки. Методика эксперимента аналогична описанной в [6]. В качестве твердого образца выбран ZnO 99.999% чистоты (Aldrich Chemical Company), а источником паров пероксида служил ~98% водный раствор H_2O_2 марки “ос.ч.”, который в ходе эксперимента термостатировался при температуре 273 К. Давление паров $H_2O_2 + H_2O$ в реакторе ~27 Па, соотношение $H_2O_2 : H_2O = 4 : 1$, время прохождения смеси через реактор $\sim 1 \times 10^{-2}$ с, температурный интервал изучения процесса образования ПС – 273 – 373 К. Опыты по вымораживанию газовой смеси проводили при 77 К. Концентрация ПС в прореагировавшей газовой смеси $\sim 5 \times 10^{10}$ частиц/см³.

Для изучения электрических свойств ПС изготовлена цилиндрическая ячейка из стекла пирекс, диаметр которого 1.5 см, а длина – 2 см. Внутри такой ячейки параллельно на расстоянии 1 см друг от друга вставлены два плоских алюминиевых электрода прямоугольной формы размерами 1 × 2 см. Через такую ячейку пропускали прореагировавшую газовую смесь, в состав которой входит ПС. При постоянном напряжении между электродами наблюдали за проводимостью газовой смеси. Изменение напряженности электрического поля между электродами в интервале 0–700 В/см, в условиях, когда отсутствует разряд в исследуемой газовой смеси, не приводило к появлению электрического тока.

Чувствительность измерения в описанной ячейке $\sim 10^9$ ионов в одном кубическом сантиметре (в условиях нашего эксперимента концентрация промежуточного соединения в газовой фазе на порядок больше чувствительности метода). Отсутствие тока между электродами в этих условиях свидетельствует о нейтральной природе газовой смеси, следовательно, и входящих в состав смеси молекул ПС.

Можно полагать, что ПС является ионной парой. Для проверки справедливости такого пред-

положения, во второй серии экспериментов в области приложенного электрического поля (до 700 В/см) температуру газовой смеси поднимали до 623 К. Согласно расчетам вышеуказанный температурный режим и приложенная напряженность электрического поля достаточны для распада ионных пар. Если бы даже из 10 молекул ПС только одна разложилась на ионы, то в этих условиях их можно было бы обнаружить по ионной проводимости. В нашем случае этого не наблюдалось, по-прежнему ток между электродами отсутствовал. Эти данные показывают, что молекула ПС не является ионной парой. Следовательно, по результатам двух серии экспериментов по ионной проводимости прореагировавшей газовой смеси ПС не является ни заряженной частицей, ни ионной парой.

Для получения информации о радикальной природе ПС с помощью подвижного варианта узла вымораживания [7] процесс переноса ZnO изучен и на радикальном уровне. ЭПР-измерения показали, что в вымороженом при температуре жидкого азота конденсате прореагировавшей газовой смеси присутствуют парамагнитные частицы, количество которых существенно не отличается от количества ПС. Они могут быть либо свободными радикалами, либо ПС само имеет радикальную природу. Для получения ответа на эти вопросы исследована химическая активность конденсата при различных температурах.

В первой серии опытов после регистрации ЭПР сигнала температуру конденсата поднимали до 100 К и затем, после ~3 мин, понижая температуру до прежнего значения (77 К), снова производили измерение. После такой процедуры никакой сигнал ЭПР не был зарегистрирован, т.е. обнаруженные при 77 К парамагнитные частицы обладают определенной лабильностью, и при 100 К рекомбинируют полностью. Судя по тому, что ПС в конденсате сохраняет свою индивидуальность не только при 100 К, но при гораздо высоких (до 288 К) температурах, наблюдаемое изменение свойств конденсата не связано с ПС. Принимая во внимание, что при гетерогенном разложении паров H_2O_2 в газовую фазу всегда переходят радикалы HO_2 [4], можно полагать, что и в данном случае мы имеем дело со свободными радикалами HO_2 , образующимися параллельно с ПС, тем более что регистрируемый нами сигнал по своим характеристикам не отличается от спектра ЭПР гидропероксидных радикалов.

Однако на основании полученных результатов нельзя исключить возможность существования ПС в виде радикальных пар. Возможность такого допущения проверена методом радикальных ловушек [8], где в качестве индикатора использовали вещество 4-нитрозо-N,N-диметиланилин (ПНДМА), которое обладает свойством изменять

оптическую плотность среды в случае наличия в ней радикалов.

Эксперименты осуществляли следующим образом. Стандартный водный раствор ПНДМА с определенной оптической плотностью наливали в ловушку, которую погружали в жидкий азот. Затем, через нее пропускали анализируемую газовую смесь. Ловушка с замороженным стандартным раствором не препятствовала свободному прохождению через нее неконденсированных компонентов газовой смеси. В такой ловушке в течение определенного времени накапливалось достаточное для анализа количество ПС. После завершения процесса вымораживания температуру ловушки поднимали до 303 К. При этой температуре конденсат превращается в жидкость, где ПС разлагается с выделением ZnO. В ходе такого эксперимента следили за изменением оптической плотности образца. В случае образования радикалов при разложении ПС происходило бы изменение оптической плотности раствора, чего, однако, не наблюдалось, т.е. ПС не является радикальной парой.

Таким образом, эксперименты по изучению ионных и радикальных свойств ПС показали, что это соединение не проявляет ни ионные, ни радикальные свойства. Частицы или молекулы, входящие в состав ПС, связаны между собой обычной химической связью.

Гетерогенное разложение ПС при температуре ~293 К с выделением ZnO свидетельствует о том, что связи атомов цинка и кислорода в ПС с другими частицами или молекулами не отличаются высокой прочностью. Анализ данных относительно индивидуальных свойств соединений цинка [9, 10] показал, что такую слабую связь с ZnO в состоянии образовывать как молекулы пероксида, так и воды. Атом кислорода в молекуле ZnO своими спаренными валентными электронами с H_2O_2 и H_2O может образовывать слабую донор-акцепторную связь, а атом цинка с этими соединениями такую связь может образовать за счет своих свободных орбиталей. Если это так, то оксид цинка с H_2O_2 и H_2O может образовать как гидрат, так и пероксосолеват. Имеющиеся в литературе данные о возможности образования сольватов различных соединений с пероксидом и водой в жидкой фазе [11] свидетельствуют в пользу такого предположения. В ходе гетерогенной реакции смеси паров пероксида водорода и воды с твердым оксидом цинка на границе раздела фаз также могут образоваться такие соединения, которые, возможно, являются переносчиками ZnO.

Из-за низкого значения выхода ПС и, возможно, других соединений, образующихся в реакции паров H_2O_2 с твердым оксидом цинка, сильно затруднено выделение и изучение их свойств. Поэтому возможность образования сольватов в ходе

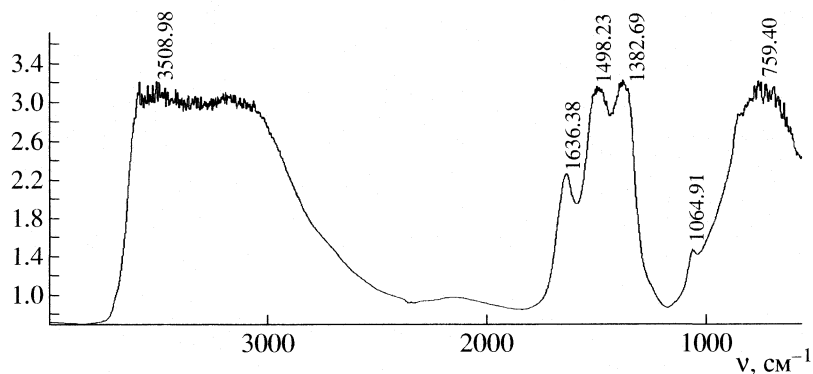


Рис. 1. ИК-спектр образца с Фурье преобразованием.

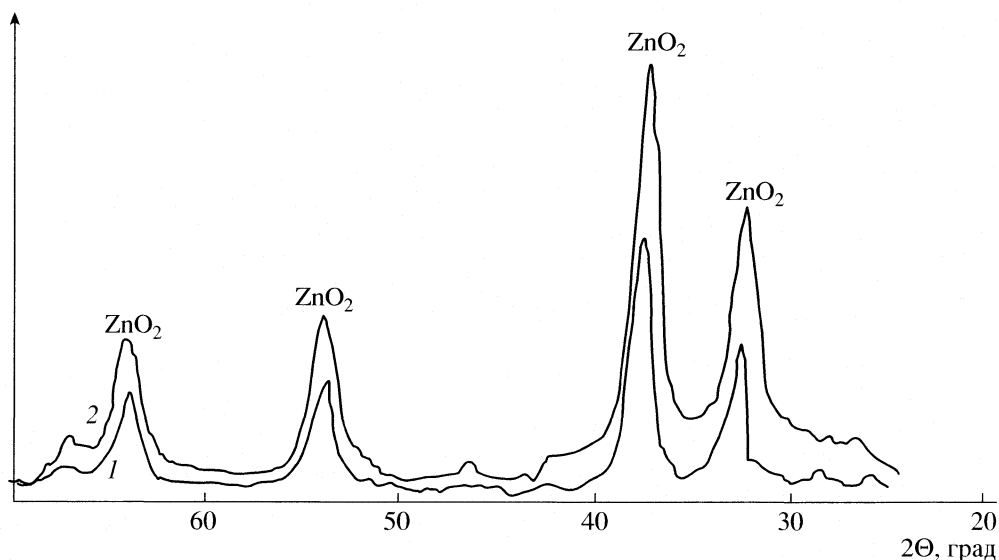


Рис. 2. Диффрактограммы образца, полученного в реакции ZnO с пероксидом водорода в жидкой фазе: 1 – высушенный образец, 2 – после удаления из образца H_2O_2 .

нашей реакции и их роль в процессе химического переноса соединений изучены косвенно. С этой целью реакцию оксида цинка с пероксидом водорода проводили в жидкой фазе, затем изучали природу и свойства образовавшихся соединений и в условиях наших экспериментов проверяли возможность их химического переноса.

Синтез и изучение свойств продуктов реакции ZnO с H_2O_2 в жидкой фазе

Соединения оксида цинка, образующиеся в реакции ZnO с пероксидом водорода, получали по методике, описанной в [10]. В определенный объем H_2O_2 при 258 К, в условиях постоянного перемешивания добавляли ZnO (количество ZnO значительно меньше количества пероксида в растворе). После некоторого времени, достаточного для протекания реакции, смесь фильтровали и высушивали при 300 К.

Полученный образец изучали методом ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием (рис. 1).

В образце содержится связанный пероксид водорода, т.е. в реакции ZnO с H_2O_2 образуется пероксосолеват (рис. 1). Для выяснения возможности образования других соединений применяли рентгенофазовый анализ. Полученная диффрактограмма, представленная на рис. 2 (кривая 1), по всем характеристикам соответствует пероксиду цинка (ZnO_2). Совокупность данных ИК-измерений и рентгенофазового анализа показывает, что в реакции образуются по крайней мере два соединения – пероксид цинка и пероксосолеват.

Справедливость сделанного предположения относительно наличия пероксосолевата подтверждается также данными по смешиванию образца с водой. В этой серии экспериментов наблюдали поэтапное выделение H_2O_2 . Сначала выделяется ~0.2 моля H_2O_2 (в расчете на один моль исходного количества ZnO), затем, через некоторое время,

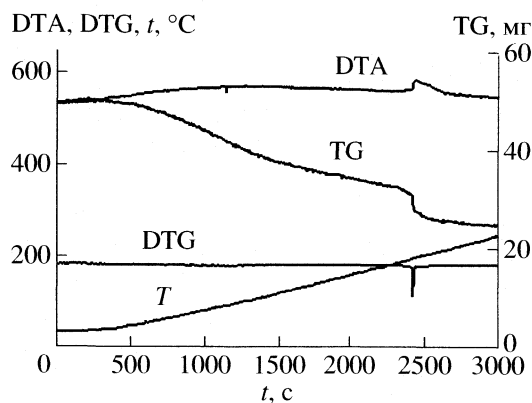
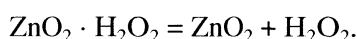


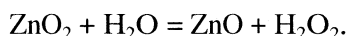
Рис. 3. Дериватограмма высушенного образца.

наблюдается медленное выделение еще ~ 0.3 моля пероксида водорода.

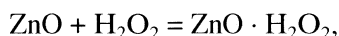
Судя по тому, что большинство сухих пероксо-сольватов в воде легко выделяют пероксид водорода (содержавшийся в молекулах) [11], можно полагать, что аналогичный процесс имеет место и в нашем случае. На первом этапе пероксид выделяется при разложении пероксо-сольвата. Как показывает рентгенофазовое исследование (рис. 2, кривая 2), дифрактограмма высушенного после завершения первого этапа выделения H_2O_2 образца не отличается от предыдущего. Наблюдается только увеличение интенсивности пиков. Полученный результат указывает на то, что присутствующий в образце сольват является пероксо-сольватом ZnO_2 , разложение которого происходит по реакции



Выделенный во втором этапе H_2O_2 является результатом реакции



Присутствует ли в образце также пероксо-сольват оксида цинка, кроме пероксо-сольвата пероксида цинка, по имеющимся данным утверждать трудно. Образование последнего возможно по реакции



однако обнаружить его в нашей системе не удалось.

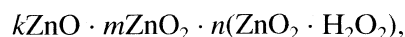
Высушенный при температуре ~ 293 К образец был подвержен термохимическому анализу. Полученная дериватограмма представлена на рис. 3. Данные термохимического анализа показывают, что кривые разложения образца, как по изменению температуры (471 К), так и по изменению массы вещества (473 К) соответствуют дериватограмме ZnO_2 . Начиная с температуры ~ 293 К до 373 К, процесс уменьшения массы сопровождается слабым экзотермическим эффектом. Этот

факт говорит о том, что в образце присутствуют только слабосвязанные молекулы H_2O_2 . С повышением температуры связанный H_2O_2 распадается гетерогенным путем с образованием H_2O и O_2 , что и является причиной выделения тепла. В случае присутствия гидрата, наоборот, наблюдался бы эндотермический эффект выделения воды.

Результаты по количественному определению воды и кислорода при разложении образца в замкнутом объеме также подтверждают сделанное заключение о наличии в образце связанного H_2O_2 и отсутствия в нем молекул воды. Эти результаты находятся в хорошем согласии с вышеприведенными данными ИК-измерений и рентгенофазового анализа.

Следует отметить, что частицы ZnO в водном растворе пероксида водорода реагируют частично. После того, как внешний слой частиц ZnO реагирует с пероксидом водорода и поверхность полностью покрывается продуктами реакции – ZnO_2 и его пероксо-сольватом, прекращается доступ молекул H_2O_2 к внутренним слоям. В результате часть введенного в раствор оксида цинка не реагирует с H_2O_2 и сохраняется без изменения. В этом случае глубина превращения ZnO будет зависеть от размеров и геометрии исходных частиц.

Очевидно, что на основании полученных данных трудно судить о числе и количестве всех компонентов образца, так как примененные нами методы анализа не в состоянии дать полную информацию о всех соединениях, образующихся в данной системе, и особенно о тех, которые расположены во внутренних слоях макрочастиц. Можно только утверждать, что в образце содержатся по меньшей мере три соединения – непрореагировавший ZnO , продукты его реакции с H_2O_2 – ZnO_2 и пероксо-сольват ZnO_2 . Трудности, связанные с количественным определением каждого из них позволяют судить только о суммарном составе образца. Его можно представить следующим образом



где k , m и n – мольные соотношения компонентов.

Таким образом, совокупность полученных результатов показывает, что взаимодействие твердого кристаллического ZnO с пероксидом водорода в жидкой фазе приводит к образованию пероксида цинка и его пероксо-сольвата. Можно полагать, что один из них или оба они являются транспортирующими агентами в гетерогенной газофазной реакции химического переноса оксида цинка. Такая возможность проверена экспериментально.

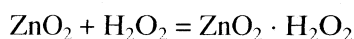
Изучение способности химического переноса полученных соединений

В качестве исследуемого образца использован полученный вышеописанным способом продукт реакции ZnO с пероксидом водорода в водном растворе. Свежеприготовленный продукт высушен под вакуумом при температуре ~ 293 К, а затем изучена реакция его переноса. Условия проведения реакции были теми же, что и в случае химического переноса ZnO . Исходный непрореагировавший ZnO находится во внутренних слоях макрочастицы и не участвует в процессе переноса. Следовательно, с поступающим газовым потоком контактируют только расположенные на внешних слоях образца соединения ZnO_2 и $ZnO_2 \cdot H_2O_2$.

С данным образцом проведены две серии экспериментов. В первой серии проверена возможность переноса вещества потоком химически инертного газа – азота. Оказалось, что при температуре ~ 293 К цинксодержащего соединения переносится примерно столько, сколько в реакции ZnO с парами пероксида (атомно-абсорбционным анализом определяется количество цинка в образце). Во второй серии экспериментов при прочих равных условиях, азот заменили парами пероксида водорода. В этом случае скорость переноса вещества уменьшилась в несколько раз.

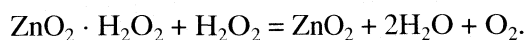
Для того, чтобы установить, какое из входящих в состав образца соединений уносится потоком азота и пероксида водорода, в следующей серии опытов из образца был исключен $ZnO_2 \cdot H_2O_2$. Образец в этом случае состоял в основном из ZnO_2 . В данном эксперименте наблюдалась обратная картина. Потоком азота цинксодержащее соединение уносится в значительно меньших количествах, чем в предыдущей серии экспериментов. В случае паров пероксида водорода, наоборот, вещество уносится в несколько раз больших количествах, чем в случае образца $ZnO_2 + ZnO_2 \cdot H_2O_2$, т.е. ZnO_2 парами пероксида водорода переносится значительно эффективнее, чем в присутствии $ZnO_2 \cdot H_2O_2$.

Анализ этих данных не позволяет делать определенное заключение относительно эффективности переноса отдельно взятого компонента образца. Однако, судя по этим данным, все же можно полагать, что и ZnO_2 , и $ZnO_2 \cdot H_2O_2$ при температуре ~ 293 К имеют некоторую упругость паров, причем она меньше для пероксида цинка. Потоком пероксида водорода, наоборот, ZnO_2 уносится эффективнее. В присутствии H_2O_2 он по реакции



превращается в пероксосолеват, который, согласно вышеприведенным результатам, уносится эффективнее. В случае же смеси $ZnO_2 + ZnO_2 \cdot H_2O_2$ замена азота парами пероксида водорода приводит к тому, что H_2O_2 реагирует с слабосвязанной

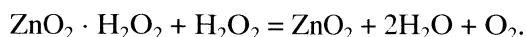
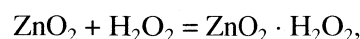
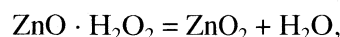
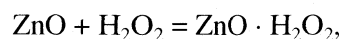
молекулой H_2O_2 пероксосолевата, разлагаясь и превращая сольват в пероксид цинка по реакции



В результате подавляется процесс улетучивания $ZnO_2 \cdot H_2O_2$ и, следовательно, скорость переноса вещества.

Вопрос о том, образуются ли в нашей системе гидратные соединения и если да, то какую роль они играют в процессе переноса вещества, пока остается открытым. Судя по индивидуальным свойствам цинксодержащих соединений не исключена возможность образования гидратов. Их отсутствие среди продуктов реакции можно объяснить тем, что присутствие в системе пероксида водорода подавляет процесс образования гидратов. Изучение этого вопроса необходимо провести в системах, где отсутствует пероксид водорода. Оно является предметом специального исследования.

Обобщая полученные результаты можно утверждать, что транспортером вещества в системе $ZnO + H_2O_2$ являются ZnO_2 и его пероксосолеват. Не исключена также возможность участия в процессе переноса соединения $ZnO \cdot H_2O_2$ и гидратов цинксодержащих соединений. На основании полученных результатов их образование на поверхности можно представить следующими реакциями:



Анализ приведенных реакций показывает, что среди возможных путей появления цинксодержащих соединений в газовой фазе наиболее вероятным можно считать их отрыв от поверхности в момент образования, до того как они успеют рассеять свою избыточную энергию. Такой процесс энергетически выгоден, так как по самым грубым оценкам, при образовании этих соединений выделяется достаточная для такого перехода энергия. Безусловно, подавляющая часть образовавшихся соединений стабилизируется на поверхности, не участвуя в процессе переноса вещества. Этим и объясняются экспериментально установленные низкие значения концентрации цинксодержащих соединений в газовой фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект А-629).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 4. С. 896.
2. Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2548.

3. Григорян Г.Л., Абрамян А.Н., Саркисян Н.Я., Григорян Г.С. // Хим. журн. Армении. 1998. Т. 51. № 3–4. С. 240.
4. Григорян Г.Л. // Там же. 1996. Т. 49. № 4. С. 118.
5. Арутюнян А.Ж., Газарян К.Г., Гарибян Т.А. и др. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 4. С. 880.
6. Тадевосян Л.Г., Бегларян А.А., Григорян Г.С., Григорян Г.Л. // Информ. технологии и управление. 2006. № 1. С. 152.
7. Grigoryan G.L. // React. Kinet. Catal. Lett. 1984. V. 24. № 3–4. P. 301.
8. Эрнестова Л.С., Скурлатов Ю.И. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 10. С. 2358.
9. Кузмина И.П., Никитина В.А. Окись цинка. М.: Наука, 1984. 166 с.
10. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелоземельных металлов. М.: Наука, 1983. 135 с.
11. Титова К.В., Никольская В.П., Буянов В.В. Координационные соединения пероксида водорода. Черноголовка, 2000. 148 с.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ InSb–CdTe
В ГИДРИРОВАНИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА

© 2007 г. И. А. Кировская, Е. В. Миронова, Т. Л. Рудько

Омский государственный технический университет

E-mail: phiscem@omgtu.ru

Поступила в редакцию 14.06.2006 г.

Проточно-циркуляционным методом в интервале температур 290–473 К изучены каталитические свойства бинарных полупроводников и твердых растворов системы InSb–CdTe по отношению к реакции гидрирования СО. До прямых каталитических исследований изучены индивидуальная и совместная адсорбции участников реакции в тех же температурных условиях, результаты которых оказались полезными для предварительной оценки температурных областей протекания реакции и выяснения ее механизма. С целью выяснения механизма проведены также ИК-спектроскопические исследования. На основе совокупности выполненных исследований и с учетом ранее полученных сведений об адсорбционно-каталитических свойствах алмазоподобных полупроводников предложены механизмы адсорбции смесей и изученной реакции. Уже при комнатной температуре обнаружена высокая каталитическая активность компонентов системы InSb–CdTe (преимущественно CdTe).

Настоящая работа составляет часть цикла исследований каталитических свойств алмазоподобных полупроводников [1, 2]. Она посвящена поиску новых катализаторов гидрирования оксида углерода.

Процессы гидрирования оксида углерода с давних пор привлекают к себе внимание многих исследователей. Это связано с большими возможностями практического применения в синтезах углеводородов, спиртов и с другими, еще нереализованными возможностями, в частности, каталитического обезвреживания СО.

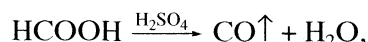
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторами служили порошки ($s_{уд} = 0.405–0.62$ м²/г; среднечисленный радиус $r_n = 42.5$ мкм; коэффициент полидисперсности $K_n = 0.8$; насыпная плотность $\rho_{насып} = 2.8–3.9$ г/см³) и пленки ($d = 0.25–0.35$ мкм) InSb, CdTe и твердых растворов замещения $(InSb)_x(CdTe)_{1-x}$ ($x = 0.01–0.06$ и 94–99 мол. % CdTe), полученных методом изотермической диффузии в областях взаимной растворимости бинарных компонентов [3]. Пленки готовили дискретным напылением в вакууме ($T_{конд} = 298$ К, $p = 1.33 \times 10^{-3}$ Па) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов с последующим отжигом в парах сырьевого материала [4].

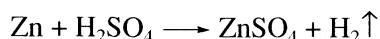
Каталитические исследования осуществляли безградиентным проточно-циркуляционным методом [1] в условиях, исключаяющих влияние процессов массо- и теплопередачи: $T = 290–473$ К, $p =$

$= 101308$ Па, скорость циркуляции газа-носителя $v = 22$ мл/мин, объем импульса 5 мл.

В качестве газа-носителя использовали аргон. Газы-реагенты (СО, Н₂) получали по известным методикам [1, 5]: оксид углерода – разложением муравьиной кислоты в присутствии нагретой серной кислоты



водород – по реакции



с последующим хроматографическим анализом. Реакционные смеси готовили в соотношениях: СО : Н₂ = 1 : 4 и СО : Н₂ = 1 : 5.7. Начальное содержание СО – $(2.4–2.9) \times 10^{-5}$ моль.

Удельную каталитическую активность оценивали по удельной скорости реакции при заданных температуре и составе реакционной смеси. О протекании реакции судили по уменьшению в ней содержания СО и Н₂, которое определяли хроматографически.

Для ориентировочной оценки температурных областей протекания и дальнейшего выяснения механизма изучаемой реакции были проведены исследования индивидуальной и совместной адсорбции участников реакции (методом пьезокварцевого микровзвешивания с чувствительностью до 1.23×10^{-11} г/(см²Гц)) [1, 6] в интервале температур 258–473 К и давлений 8–18 Па, а также сняты ИК-спектры (на спектрофотометре Specord IR-75) продуктов реакции. Детали выполненных экспериментов изложены в [1, 2, 6, 7].

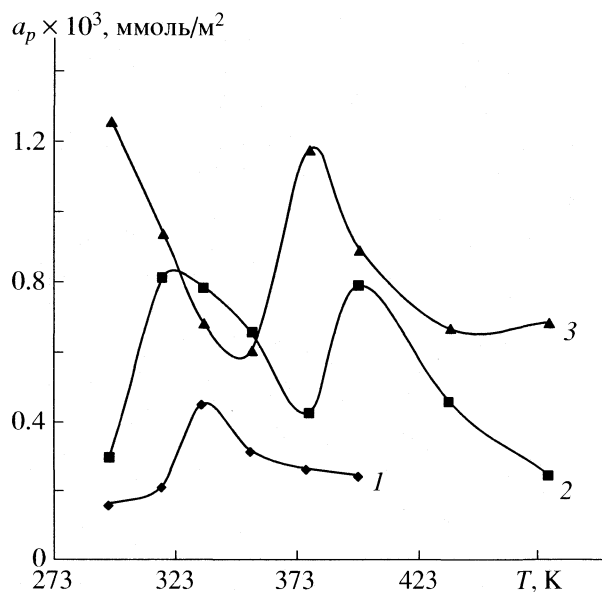


Рис. 1. Температурные зависимости индивидуальной (1 – CO, 2 – H₂) и совместной (3) адсорбции оксида углерода и водорода (CO : H₂ = 1 : 5.7) на CdTe при p_H = 9 Па.

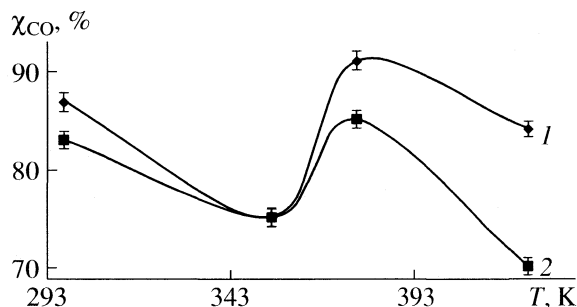


Рис. 2. Температурные зависимости степени превращения CO на CdTe (1) и твердом растворе (InSb)_{0.05}(CdTe)_{0.95} (2) при v = 22 мл/мин.

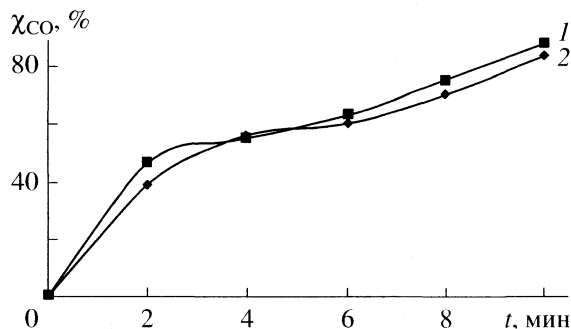


Рис. 3. Зависимости степени превращения CO на CdTe (1) и твердом растворе (InSb)_{0.05}(CdTe)_{0.95} (2) от времени циркуляции при 297 К, v = 22 мл/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбционные исследования. На рис. 1 приведены типичные температурные зависимости индивидуальной и совместной адсорбции участников реакции $a_p = f(T)$. (Величины адсорбции в указанных интервалах температур и давлений находятся в интервале 10^{-4} – 10^{-3} ммоль/м²).

Внешний вид кривых $a_p = f(T)$ свидетельствует о преимущественно химической природе адсорбции CO, H₂, CO + H₂ и позволяет предположить, что химическая адсорбция проявляется в системах адсорбент–оксид углерода в одной форме, в системах адсорбент–водород – в двух формах, в системах адсорбент–(CO + H₂) – в двух формах с тенденцией перехода к третьей форме. При этом все обозначенные формы характеризуются достижением равновесия в адсорбционных системах. Наличие дополнительных форм химической адсорбции водорода и смесей CO + H₂ можно связать, в частности, с диссоциацией водорода в адсорбированных слоях при более высоких температурах [1, 8].

Химическую природу адсорбции подтверждают величины теплот адсорбции (с поправкой на особенности алмазоподобных полупроводников как адсорбентов [8]), рассчитанные по уравнению, предложенному одним из авторов [6]. При различных температурах (297–473 К) и величинах адсорбции ($(1.6$ – $12.6) \times 10^{-4}$ ммоль/м²) для CO, H₂, CO + H₂ они составляют соответственно 3.1–4.7, 4.2–6.4, 8.6–10.4 кДж/моль.

Адсорбция смесей газов носит преимущественно (за исключением отклонений в узком интервале температур ($\Delta T = 30$ К)) сверхаддитивный характер:

$$a_{\text{CO} + \text{H}_2} > a_{\text{H}_2} > a_{\text{CO}}.$$

Этот факт, как и более высокие теплоты адсорбции смесей газов по сравнению с q_{CO} , q_{H_2} , позволяет сделать вывод о наличии взаимодействия между CO и H₂ при их совместном присутствии. Что касается их относительной роли, то наиболее активным компонентом смеси оказался водород $a_{\text{H}_2} > a_{\text{CO}}$. Интересно, что максимум адсорбции смеси CO + H₂ (он приходится на 377 К) совпадает по температуре с минимумами адсорбции CO и H₂.

Каталитические исследования. Основные результаты прямых каталитических исследований, проведенных после предварительной оценки температурных областей индивидуальной и совместной адсорбции участников изучаемой реакции, представлены на рис. 2, 3. Обращает на себя внимание заметное каталитическое превращение CO уже при комнатной температуре. Так, степень превращения CO на CdTe составляет 87, на твердом растворе (InSb)_{0.05}(CdTe)_{0.95} – 83%. Наиболее

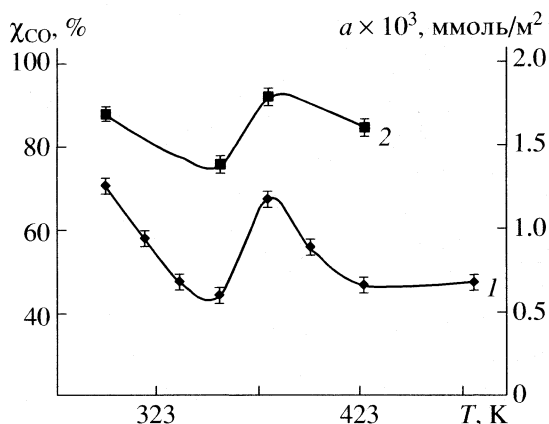


Рис. 4. Температурные зависимости величины адсорбции смеси газов $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 5.7$ (1) и степени превращения CO (2) на теллуриде кадмия.

интенсивно реакция протекает при 377 К: степень превращения на CdTe – 91, на твердом растворе $(\text{InSb})_{0.05}(\text{CdTe})_{0.95}$ – 85%.

Для сравнения на кобальтмарганцевом катализаторе, применяемом в процессе метанирования, степень превращения в 89% достигается при 487 К [9].

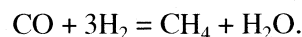
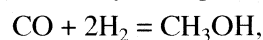
Из изученных компонентов системы InSb-CdTe наиболее активным по отношению к реакции гидрирования CO оказался теллурид кадмия. В частности, для теллурида кадмия на рис. 4 продемонстрировано соответствие между характером кривых температурной зависимости адсорбции смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ и степени каталитического превращения CO . Согласно этим кривым, наибольшим величинам адсорбции смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ отвечают и наибольшие степени каталитического превращения, максимумы адсорбции и степени каталитического превращения приходятся на одну и ту же температуру (377 К).

Представленная информация подтверждает предварительно сделанные в работе на основе ад-

сорбционных исследований прогнозы о протекании реакции гидрирования CO на исследуемых объектах и указывает на целесообразность использования такого подхода в гетерогенном катализе, по крайней мере, на алмазоподобных полупроводниках. Индивидуальное и совместное поведение реагентов (CO , H_2 , $\text{CO} + \text{H}_2$) как адсорбатов позволяет считать возможным протекание изученной реакции по ударному механизму [1, 2].

Для уточнения механизма реакции были выполнены ИК-спектроскопические исследования, а также использованы литературные данные.

Согласно литературным данным (см., например, [1, 2, 9–14], реакция гидрирования оксида углерода, в зависимости от соотношения реагентов, может протекать по двум направлениям:



При высоких давлениях (100–200 атм) образуется метиловый спирт, при атмосферном давлении и большом избытке водорода, как в нашем случае, – метан и вода.

Выполненные ИК-спектроскопические исследования (рис. 5) подтверждают протекание реакции гидрирования CO на катализаторах системы InSb-CdTe по второму направлению: в спектре продуктов реакции, в отличие от спектра газа-носителя, появляются полосы 1380 и 3659 cm^{-1} , отвечающие соответственно за деформационные колебания связей C-N в метильной группе и колебания связей в молекулах воды [15].

Совокупное рассмотрение результатов выполненных адсорбционных, каталитических и ИК-спектроскопических исследований с учетом ранее полученных сведений об адсорбционно-каталитических свойствах алмазоподобных полупроводников [1, 2, 8] позволяет считать, что данная реакция начинается с адсорбции водорода как наиболее активного компонента реакционной смеси, сопровождающейся диссоциацией и образова-

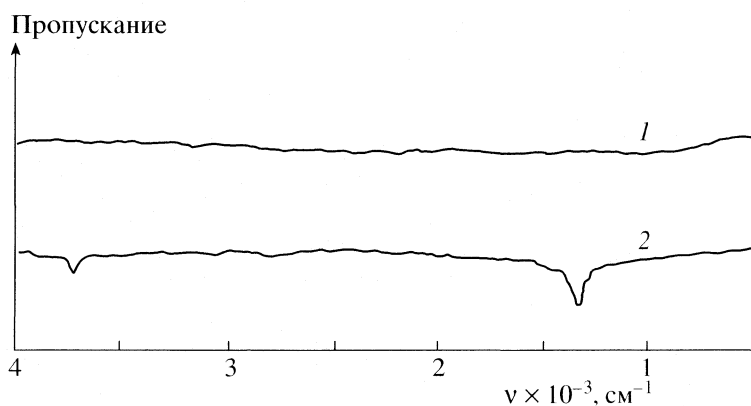
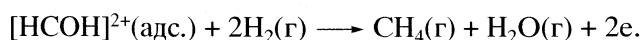
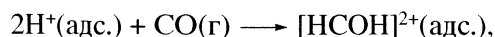
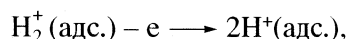
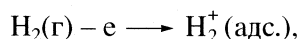


Рис. 5. ИК-спектры газа-носителя (1) и продуктов гидрирования CO на теллуриде кадмия (2) при 381 К.

ем заряженных частиц H_2^+ , H^+ . Адсорбированный водород взаимодействует с молекулами оксида углерода, находящимися в газовой фазе, с образованием комплекса типа $[\text{H}_2\text{CO}]^{2+}$. При дальнейшем взаимодействии этого комплекса с водородом, присутствующим в смеси в большом избытке, образуются метан и вода по схеме:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1988. 220 с.
2. Кировская И.А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2004. 272 с.
3. Кировская И.А., Азарова О.П., Шубенкова Е.Г., Дубина О.Н. // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 2. С. 135.
4. Тонкие пленки антимионида индия. Получение, свойства, применение / В.А. Касьян, П.И. Кетруш, Ю.А. Никольский, Ф.И. Пасечник. Кишинев: Штиинца, 1989. 162 с.
5. Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат, 1963.
6. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.
7. Кировская И.А., Миронова Е.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 754.
8. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. 186 с.
9. Проблемы теории и практики в области катализа / Под ред. В.А. Ройтера. Киев: Наук. думка, 1973. 364 с.
10. Роев Л.М., Козуб Г.М. Хемосорбционные формы окиси углерода и водорода на окислах металлов различной стехиометрии и их роль в реакции гидрирования // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 3. С. 529.
11. Колесников И.М. Катализ и производство катализаторов. М.: Техника, 2004. 399 с.
12. Писаренко В.Н., Абаскулиев Д.А., Косунов О.Л. Способ получения метанола / Патент № 02188790. 2002.
13. Кладова Н.В., Борисова Т.В., Качнин А.В., Макаренко М.Г. Катализатор для гидрирования органических соединений, для метанирования СО, СО₂ и других процессов и способ его получения / Патент № 02185240. 2002.
14. Герлингс Иоханес Корнелис, Хук Аренд, Хейсманн Ханс Михил, Леднор Петер Виллиам. Способ получения углеводородов / Патент № 02187486. 2002.
15. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 514 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ИЗОПРОПАНОЛА
В СИСТЕМЕ ПЕРОКСИД
ВОДОРОДА–ВАНДАТ-ИОН–ПИРАЗИН-2-КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА

© 2007 г. В. Б. Ромах,*,** Ю. Н. Козлов,* Г. Зюсс-Финк,** Г. Б. Шульпин *

*Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия

**Институт химии, Университет г. Нешателль, Швейцария

E-mail: shulpina@ineos.ac.ru, yunkoz@mail.ru

Поступила в редакцию 21.06.2006 г.

Установлено, что ванадат-анион в присутствии пиразин-2-карбоновой кислоты (РСА) катализирует эффективное окисление пероксидом водорода изопропилового спирта до ацетона. На основании результатов изучения электронных спектров растворов и кинетики окисления сделан вывод, что лимитирующая стадия процесса – распад дипероксикомплекса ванадия(V) с РСА, а индуцирующая окисление изопропанола частица – гидроксильный радикал. Предполагается, что радикал HO^\bullet отрывает атом водорода от молекулы изопропанола, и образовавшийся радикал $\text{Me}_2\text{C}^\bullet(\text{OH})$ реагирует с HO_2^\bullet , давая ацетон и пероксид водорода. Проведено сравнение электронных спектров растворов в изопропаноле и ацетонитриле и зависимостей начальных скоростей реакций окисления изопропанола без растворителя и циклогексана в ацетонитриле от начальной концентрации пероксида водорода, которое позволило сделать вывод, что и при окислении алканов в ацетонитриле гидроксильные радикалы возникают также при распаде дипероксикомплекса ванадия, а не монопероксипроизводного, как предполагалось в более ранних работах авторов.

Ранее мы нашли, что ванадат-анион, VO_3^- , в растворе ацетонитрила катализирует эффективное окисление насыщенных и ароматических углеводородов пероксидом водорода на воздухе при температурах 20–70°C [1–18]. Обязательное условие реакции – присутствие в качестве сокатализатора пиразин-2-карбоновой кислоты (РСА) в концентрациях, в несколько раз превышающих концентрацию комплекса ванадия. Первичным продуктом реакции окисления алканов является алкилгидропероксид, разлагающийся в ходе процесса с образованием соответствующих карбонильного соединения (кетона или альдегида) и спирта. В начальный период реакции, особенно при низкой температуре, в растворе обнаруживается лишь алкилгидропероксид. Бензол превращается в фенол. Исследование селективностей в окислении различных алканов свидетельствовало, что окислительное действие изучаемой системы обусловлено генерированием гидроксильных радикалов, атакующих C–H-связи углеводорода [13, 14].

Согласно [14], пиразинкарбоновая кислота облегчает процессы переносов протона между отдельными лигандами в координационной сфере ванадия и тем самым ускоряет реакцию распада пероксикомплекса ванадия с РСА, что приводит к увеличению скорости генерации гидроксильных радикалов. Недавно авторы [19] провели теоретическое исследование нашей системы с исполь-

зованием метода функционала плотности (DFT) и показали, что, действительно, прямой перенос протона от молекулы H_2O_2 к кислородному атому ванадийсодержащей частицы имеет заметно более высокий барьер по сравнению с миграцией протона сначала от пероксида водорода на карбоксильную группу аниона пиразин-2-карбоновой кислоты (координированного с ванадий-ионом по атому азота) и только затем к фрагменту $\text{V}=\text{O}$.

В настоящей работе мы впервые изучили спектральными и кинетическими методами механизм окисления изопропанола в указанной системе как при использовании самого субстрата в качестве растворителя, так и в ацетонитриле, а также провели сравнение окисления изопропанола с оксигенированием циклогексана в ацетонитриле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции окисления проводили на воздухе в стеклянном цилиндрическом термостатированном сосуде. Объем реакционного раствора 10 мл. Через определенные промежутки времени отбирали образцы реакционного раствора (0.6 мл), которые после обработки (в течение 10 мин) избытком твердого трифенилфосфина подвергали анализу методом газожидкостной хроматографии. Пероксид водорода вводили в реакцию в виде

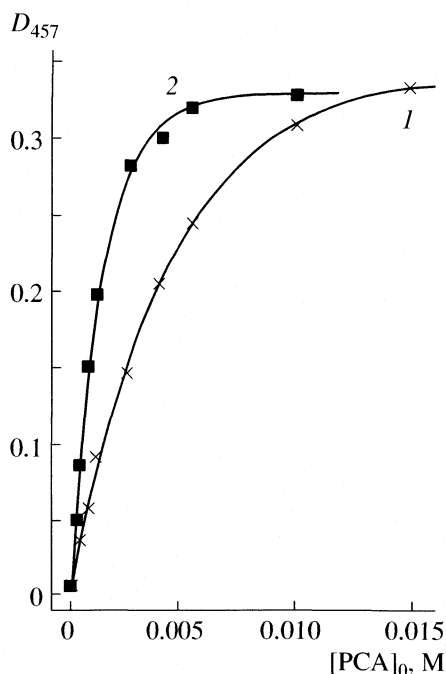


Рис. 1. Зависимости оптической плотности поглощения D_{457} от концентрации пиразинкарбоновой кислоты, добавленной в раствор n - Bu_4NVO_3 (1 мМ) + вода (2.2 М) + H_2O_2 (1 – 0.5, 2 – 0.004 М) в изопропанол при 50°C .

30%-ного раствора в воде (не стабилизированный, производитель Fluka).

В работе использовали хроматограф DAN-86.10 с капиллярной колонкой $25 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$ и носителем CP-WAX52CB; интегратор SP-4400; газ-носитель – гелий. Калибровку хроматограмм проводили с использованием образцов соединений, являющихся субстратами (изопропанол или циклогексан) и продуктами окисления (ацетон или циклогексанол и циклогексанон). В качестве внутреннего стандарта использовали ацетонитрил. Электронные спектры снимали на спектрофотометре Uvison-930 в кварцевых термостатируемых кюветах (1 см).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как и в случае окисления алканов в ацетонитриле указанной системой, окисление изопропанола при его использовании в качестве растворителя протекает с гораздо меньшей скоростью в отсутствие пиразинкарбоновой кислоты (см. работы по окислению спиртов при катализе производными ванадия [20–26]).

Мы нашли, что добавление PCA к раствору ванадат-иона в виде соли n - Bu_4NVO_3 (10^{-3} М) и пероксида водорода (0.5 М) в изопропанол, содержащем 2.2 М воды, приводит к возникновению новой полосы оптического поглощения в види-

мой области спектра с максимумом при 457 нм. Поскольку подобное поглощение не возникает в отсутствие ванадия, H_2O_2 или PCA, то его логично связать с образованием пероксокомплекса ванадия, содержащего в координационной сфере PCA. Интенсивность возникающего поглощения возрастает по мере увеличения концентрации PCA, достигает максимального значения при $[\text{PCA}]_0 > 10^{-2}$ М и далее практически не изменяется (кривая 1 на рис. 1). Подобная ситуация наблюдается и при концентрации $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.004$ М (кривая 2 на рис. 1). Максимальная величина оптического поглощения в этом случае близка к наблюдаемой при большей концентрации H_2O_2 (кривая 1), однако, она достигается при меньшей исходной концентрации PCA ($[\text{PCA}]_0 > 6 \times 10^{-3}$ М).

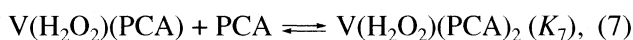
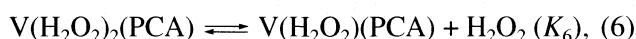
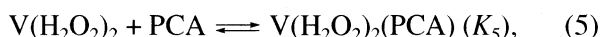
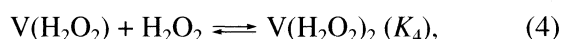
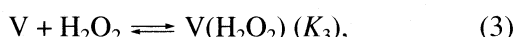
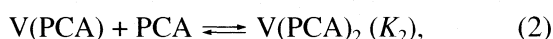
Таким образом, величина максимального оптического поглощения практически не зависит ни от концентрации H_2O_2 (в интервале 0.004–0.5 М), ни от концентрации PCA (в интервале 0.01–0.024 М). В то же время она прямо пропорциональна концентрации введенного в раствор ванадат-иона. Такие данные согласуются с предположением о том, что в рассматриваемых условиях практически весь ванадий находится в виде пероксокомплекса, содержащего PCA в координационной сфере.

Изменения спектров оптического поглощения раствора ванадата (10^{-3} М) и PCA (10^{-2} М) при введении пероксида водорода в изопропанол, содержащем постоянное количество воды (2.2 М) показывают, что при малых добавках H_2O_2 (≤ 0.004 М) наблюдается увеличение оптического поглощения при 457 нм, соответствующее росту концентрации регистрируемого пероксованадатного комплекса с PCA в координационной сфере. Однако уже при четырехкратном избытке H_2O_2 над ванадатом наблюдается близкое к полному превращению комплекса ванадия с PCA в пероксокомплекс. Линейное увеличение D_{457} для пероксокомплекса на начальном участке зависимости от $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ позволяет принять, что наблюдаемое поглощение обусловлено монопероксокомплексом. При больших добавках H_2O_2 (в интервале 0.02–0.5 М) наблюдается некоторое уменьшение концентрации монопероксокомплекса, ответственного за поглощение при 457 нм, что может соответствовать его превращению в дипероксокомплекс, поглощающий в более коротковолновой области оптического спектра (изобестическая точка при 375 нм).

Изменение оптической плотности растворов с максимумом при 457 нм, отражающее изменение концентрации монопероксокомплекса ванадия с PCA, в зависимости от концентрации добавленного пероксида водорода при различных концентрациях PCA представлены на рис. 2. Из приведенных данных следует, что чем ниже концентрация PCA, тем при меньшей концентрации пероксида водорода достигается максимальная концентрация моно-

пероксованадатного комплекса, и тем в большей степени происходит переход этого комплекса в дипероксокомплекс ванадия при высоких значениях концентрации H_2O_2 (кривые 1, 2 и 3 на рис. 2). Эти результаты свидетельствуют о конкуренции H_2O_2 и PCA за места в координационной сфере ванадия.

Для описания равновесных превращений в системе ванадат- H_2O_2 -PCA в изопропанол, содержащем 2.2 М воды, учитывая описанные выше данные, можно предложить следующую схему процесса:



В этой схеме мы не учитывали возможного присутствия воды и/или изопропанола в координационной сфере ванадия, поскольку их концентрации много больше концентраций остальных реагентов и в изученных условиях не изменяются. Кроме того, мы не учитывали возможность образования димерных ванадиевых комплексов, так как оптическое поглощение во всех изученных условиях было прямо пропорционально концентрации введенного в раствор ванадат-аниона.

Анализ схемы (1)–(7) в общем случае требует учета трех уравнений материального баланса по концентрациям ванадат-иона, пероксида водорода и PCA, что приводит к сложной системе уравнений и трудности анализа соответствия этой системы уравнений экспериментальным данным. С учетом недостаточной точности экспериментальных данных такой анализ представляется нецелесообраз-

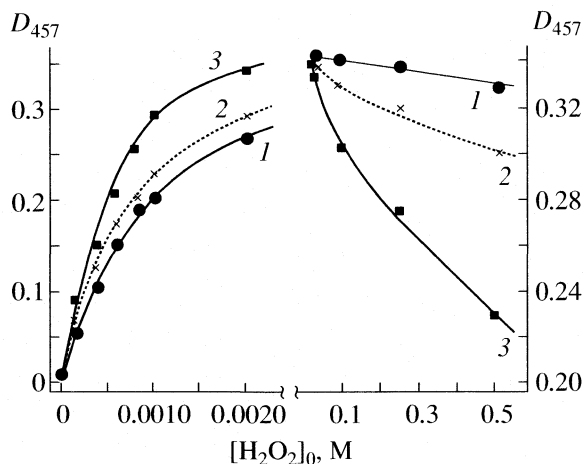


Рис. 2. Зависимости величины D_{457} от концентрации пероксида водорода, добавленного к раствору n - Vu_4NVO_3 (1 мМ) + вода (2.2 М) + пиазинкарбоновая кислота (1 – 0.024 М, 2 – 0.010 М, 3 – 0.004 М) в изопропанол при 50°C.

ным. Однако ситуация существенно упрощается, если принимать во внимание результаты экспериментов, выполненных при высоких концентрациях пероксида водорода $[H_2O_2]_0/[V]_0 \geq 10$ и PCA $[PCA]_0/[V]_0 \geq 10$, когда их равновесные концентрации в растворе могут быть приняты равными вводимым в раствор концентрациям этих компонентов, т.е. $[H_2O_2]_0$ и $[PCA]_0$ соответственно. В таком случае следует учитывать лишь уравнение материального баланса по $[V]$. Поскольку дипероксокомплекс не поглощает при 457 нм, разумно принять, что в области 457 нм поглощают лишь монопероксокомплексы $V(H_2O_2)(PCA)$ и $V(H_2O_2)(PCA)_2$. Приняв далее, что коэффициенты поглощения этих частиц при 457 нм равны соответственно ϵ_1 и ϵ_2 и используя предложенную схему, можно получить для оптической плотности раствора D_{457} при условиях $[H_2O_2]_0/[V]_0 \geq 10$ и PCA $[PCA]_0/[V]_0 \geq 10$ следующее выражение:

$$D_{457} = K_3 K_4 K_5 K_6 [H_2O_2]_0 [PCA]_0 (\epsilon_1 + \epsilon_2 K_7 [PCA]_0) [V]_0 / \{ 1 + K_1 [PCA]_0 + K_1 K_2 [PCA]_0^2 + K_3 \{ 1 + K_4 K_5 K_6 [PCA]_0 (1 + K_7 [PCA]_0) \} [H_2O_2]_0 + K_3 K_4 [H_2O_2]_0^2 (1 + K_5 [PCA]_0) \}. \quad (8)$$

Из данных рис. 2 следует, что при $[H_2O_2]_0 > 0.01$ М практически весь ванадий находится в форме пероксокомплексов с PCA, и в этом случае для описания зависимостей, показанных на рис. 2, выражение (8) можно упростить:

$$D_{457} = \frac{K_6 (\epsilon_1 + \epsilon_2 K_7 [PCA]_0) [V]_0}{[H_2O_2]_0 + K_6 + K_6 K_7 [PCA]_0}. \quad (9)$$

Кривая 3 на рис. 2 не удовлетворяет указанным выше условиям, поскольку в этом случае $[PCA]_0/[V]_0 = 4$. Для кривых 1 и 2 на рис. 2 спад оп-

тической плотности с ростом концентрации пероксида водорода невелик и это позволяет принять, что в знаменателе уравнения (9) величина $[H_2O_2]_0$ мала по сравнению с членом $K_6 + K_6 K_7 [PCA]_0$. Следовательно, мы можем преобразовать выражение (9):

$$D_{457} = \frac{(\epsilon_1 + \epsilon_2 K_7 [PCA]_0) [V]_0}{1 + K_7 [PCA]_0} \left\{ 1 - \frac{[H_2O_2]_0}{K_6 (1 + K_7 [PCA]_0)} \right\}. \quad (10)$$

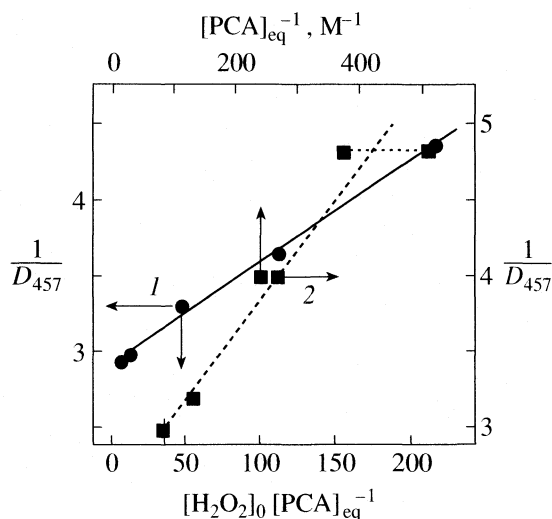


Рис. 3. Зависимости $1/D_{457}$ от параметров $[H_2O_2]_0/[PCA]_{eq}$ (1) и $[PCA]_{eq}^{-1}$ (2) растворов $n-Vu_4NVO_3$ (1 мМ) + PCA + вода (2.2 М) в изопропанолу при 50°C; 1 – $[PCA] = 0.004$ М, 2 – $[H_2O_2] = 0.5$ М.

В соответствии с уравнением (10), экспериментальные зависимости при $[H_2O_2] > 0.01$ М, отражаемые кривыми 1 и 2 на рис. 2, линейны: отрезок, отсекаемый на оси ординат

$$\alpha = \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 K_7 [PCA]_0) [V]_0}{1 + K_7 [PCA]_0} \quad (11)$$

и отношение тангенса угла наклона прямой к отрезку

$$\beta = 1/K_6(1 + K_7 [PCA]_0). \quad (12)$$

Из приведенных данных следует, что величина α практически не зависит от концентрации $[PCA]_0$. Это возможно в трех случаях: 1) если поглощение в электронных спектрах обусловлено частицей $V(H_2O_2)(PCA)$, концентрация которой наибольшая среди всех пероксочастиц, и $\alpha = \varepsilon_1 [V]_0$; 2) если поглощение обусловлено комплексом $V(H_2O_2)(PCA)_2$, концентрация которого одновременно наибольшая среди пероксочастиц, и $\alpha = \varepsilon_2 [V]_0$; 3) коэффициенты поглощения комплексов, содержащих одну и две молекулы PCA, одинаковы, т.е. $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ и $\alpha = \varepsilon_1 [V]_0$. Третье предположение спорно. Поскольку экспериментальные значения параметра β приближенно обратно пропорциональны концентрации PCA (так, для $[PCA]_0 = 0.01$ и 0.024 М параметр $\beta = 0.28$ и 0.11 соответственно), то в выражении (12) член $K_7 [PCA]_0 > 1$, т.е. доминирует монопероксокомплекс ванадия, содержащий две молекулы PCA в координационной сфере ($\beta \approx 1/K_6 K_7 [PCA]_0$). Используя значения α и β для кривых 2 и 3 на рис. 2, получим следующие величины: $\varepsilon_2 = 320\text{--}360$ М⁻¹ · см⁻¹ и $K_6 K_7 = 380\text{--}430$.

Мы нашли, что выражение (9) описывает также и экспериментальные данные, полученные для $[PCA]_0 = 0.004$ М, если вместо значения вводимой в раствор концентрации $[PCA]_0$ использовать равновесную концентрацию $[PCA]_{eq}$ (кривая 3 на рис. 2 при $[H_2O_2] > 0.01$ М). В этом случае наблюдается удовлетворительная линейная зависимость в координатах $1/D_{457} - [H_2O_2]_0/[PCA]_{eq}$ (рис. 3), где $[PCA]_{eq}$ – равновесная концентрация PCA, не связанной в комплекс с ионом ванадия. Так как в этих условиях доминируют частицы $V(H_2O_2)(PCA)_2$ и $V(H_2O_2)_2(PCA)$, то равновесная концентрация свободной PCA может быть рассчитана так:

$$[PCA]_{eq} = [PCA]_0 - [V]_0 - [V(H_2O_2)(PCA)_2]. \quad (13)$$

Зависимость, показанная на рис. 3, приводит к близким к ранее полученным (см. выше) значениям параметров $\varepsilon_2 = 340$ М⁻¹ см⁻¹ и $K_6 K_7 = 430$.

Выражение (9) можно использовать и для анализа зависимости D_{457} от $[PCA]_0$ вблизи максимума оптической плотности. Приведем выражение (9), в котором учтем, что поглощает лишь $V(H_2O_2)(PCA)_2$, к виду, удобному для анализа экспериментальных данных:

$$\frac{1}{D_{457}} = \frac{1}{\varepsilon_2 [V]_0} + \frac{K_6 + [H_2O_2]_0}{\varepsilon_2 [V]_0 K_6 K_7} \frac{1}{[PCA]_0}. \quad (14)$$

Хотя выражение (9), строго говоря, справедливо лишь при условии $[PCA]_0/[V]_0 \geq 10$, им можно пользоваться и при меньших концентрациях PCA, если, как было отмечено выше, вместо $[PCA]_0$ использовать равновесную концентрацию свободной кислоты $[PCA]_{eq}$. Справедливость такого подхода подтверждают результаты анализа зависимости D_{457} от $[H_2O_2]_0$ в области высоких концентраций пероксида водорода ($[H_2O_2]_0 \geq 0.01$ М), где наблюдается уменьшение значения D_{457} при $[PCA]_0 = 0.004$ М. Поскольку в анализируемом диапазоне концентраций $[PCA]_0$ (0.004–0.015 М) при $[H_2O_2]_0 = 0.5$ М величина D_{457} изменяется от 65 до 100% ее максимального значения, можно приближенно принять, что в выражении (14) равновесная концентрация PCA определяется как

$$\begin{aligned} [PCA]_0 - 2[V(H_2O_2)(PCA)_2] &\leq \\ &\leq [PCA]_{eq} \leq [PCA]_0 - 2[V]_0. \end{aligned} \quad (15)$$

Точность такого анализа экспериментальных данных невелика. Однако этот анализ представляет интерес, поскольку позволяет получить приближенные значения ряда дополнительных параметров схемы (1)–(7). Линейная зависимость $1/D_{457}$ от $1/[PCA]_{eq}$ (рис. 3) соответствует переходу $V(H_2O_2)(PCA)$ в частицу $V(H_2O_2)(PCA)_2$, поглощающую свет при 457 нм. Полученные результаты (см. рис. 3) позволили оценить значения $\varepsilon_2 [V]_0 = 0.4$ см⁻¹ ($\varepsilon_2 = 400$ М⁻¹ см⁻¹) и $(K_6 + [H_2O_2]_0)/K_6 K_7 = 2.5 \times 10^{-3}$ М. Полагая $K_6 K_7 \approx 400$, получаем $K_6 \approx 0.45$ М и, следовательно, $K_7 \approx 900$ М⁻¹.

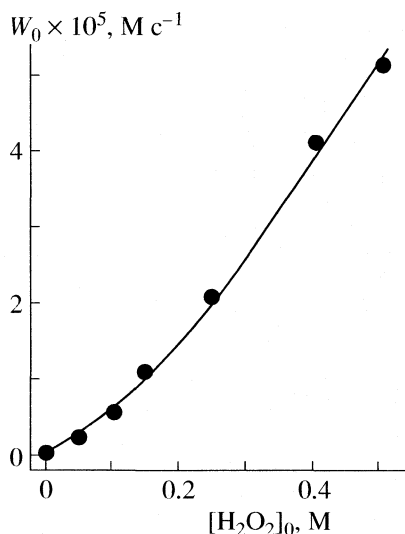


Рис. 4. Зависимость начальной скорости накопления ацетона W_0 в окислении изопропанола от начальной концентрации H_2O_2 при $[n-Bu_4NVO_3]_0 = 1$ мМ, $[PCA]_0 = 24$ мМ, $[(CH_3)_2CH(OH)]_0 = 12.4$ М, $[H_2O] = 2.16-2.26$ М, $50^\circ C$.

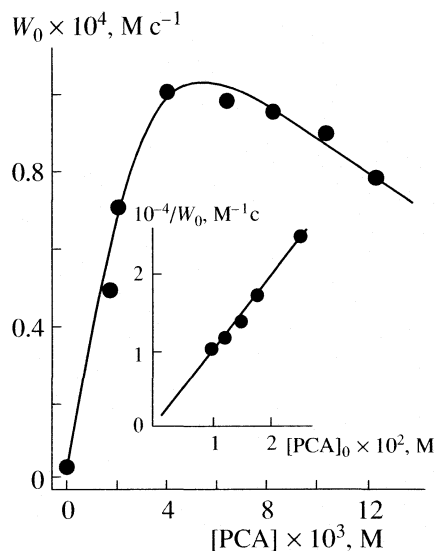
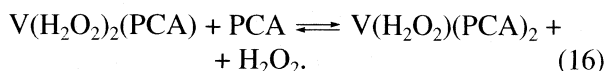


Рис. 5. Зависимость начальной скорости накопления ацетона W_0 в окислении изопропанола от начальной концентрации пирозинкарбоновой кислоты при $[n-Bu_4NVO_3]_0 = 1$ мМ, $[H_2O_2]_0 = 0.5$ М, $[(CH_3)_2CH(OH)]_0 = 12.4$ М, $[H_2O] = 2.2$ М, $50^\circ C$. На врезке – зависимость величины $1/W_0$ от начальной концентрации пирозинкарбоновой кислоты при тех же условиях.

Начальная скорость окисления изопропанола (W_0) прямо пропорциональна концентрации ванадат-иона. Порядок реакции по $[H_2O_2]$ также близок к первому (рис. 4). Увеличение скорости реакции с ростом концентрации пероксида водорода в условиях, когда концентрация монопероксокомплексов ванадия практически не меняется, указывает на то, что лимитирующей стадией процесса с большей вероятностью является мономолекулярное превращение дипероксокомплекса ванадия, содержащего одну молекулу PCA в координационной сфере. Уменьшение скорости реакции W_0 с ростом $[PCA]_0$ (рис. 5) обусловлено превращением:



Приняв, что лимитирующей стадией процесса окисления изопропанола является мономолекулярное превращение дипероксокомплекса $V(H_2O_2)_2(PCA)$, легко получить выражение для скорости реакции при $[H_2O_2]_0/[V]_0 \geq 10$ и $[PCA]_0/[V]_0 \geq 10$. Учитывая, что в этих условиях ванадий находится исключительно в форме пероксокомплексов, содержащих либо не содержащих PCA в координационной сфере, получим

$$W = k[V(H_2O_2)_2(PCA)] = kK_4K_5[V]_0[H_2O_2]_0[PCA]_0 / \{1 + K_4K_5K_6[PCA]_0(1 + K_7[PCA]_0) + K_4[H_2O_2]_0(1 + K_5[PCA]_0)\}. \quad (17)$$

Поскольку в области, в которой W_0 уменьшается с ростом $[PCA]_0$ (рис. 5), в основном присутствуют частицы $V(H_2O_2)(PCA)$ и $V(H_2O_2)(PCA)_2$, а концентрация дипероксокомплексов невелика, выражение (17) можно упростить:

$$W = k[V]_0[H_2O_2]_0 / K_6(1 + K_7[PCA]_0). \quad (18)$$

Обработка экспериментальных кинетических данных в соответствии с уравнением (18) позволяет определить члены K_6/k и K_7 , которые согласно рис. 5, соответственно равны 0.065 М с и 700 М⁻¹. Величины K_7 , полученные из спектрофотометрических (900 М⁻¹) и кинетических (700 М⁻¹) измерений, близки и, следовательно, приведенные представления о механизме процесса согласуются с экспериментальными результатами. Используя полученные выше значения $K_6 = 0.45$ М, получим для константы скорости мономолекулярного распада частицы $V(H_2O_2)_2(PCA)$ величину $k \approx 7$ с⁻¹.

С целью идентификации окисляющей частицы, которая возникает в каталитической системе ванадат-ион–PCA– H_2O_2 в изопропаноле, мы исследовали конкурентное окисление трех субстратов (изопропанола, циклогексана СуН и ацетонитрила) в изопропаноле и ацетонитриле. Данные рис. 6 свидетельствуют о наличии конкуренции между циклогексаном и изопропанолом за активную промежуточную частицу (X), лимитирующей стадией возникновения которой является мономоле-

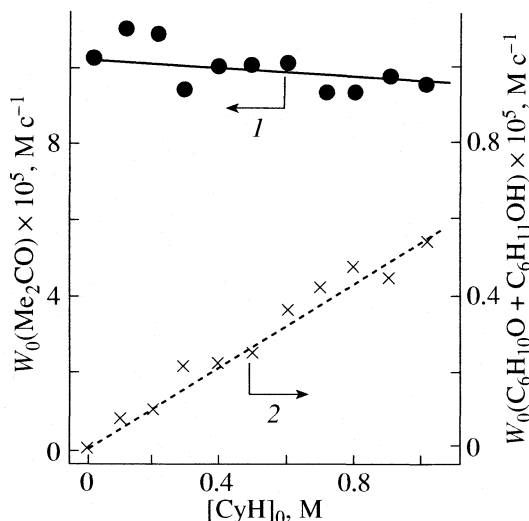


Рис. 6. Зависимости начальных скоростей накопления ацетона (1) и продуктов окисления циклогексана (2) в совместном конкурирующем окислении изопропанола и циклогексана в растворе изопропанола от начальной концентрации циклогексана при $[\mu\text{-Bu}_4\text{NVO}_3]_0 = 1 \text{ мМ}$, $[\text{PCA}]_0 = 4 \text{ мМ}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.5 \text{ М}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 2.2 \text{ М}$, 50°C .

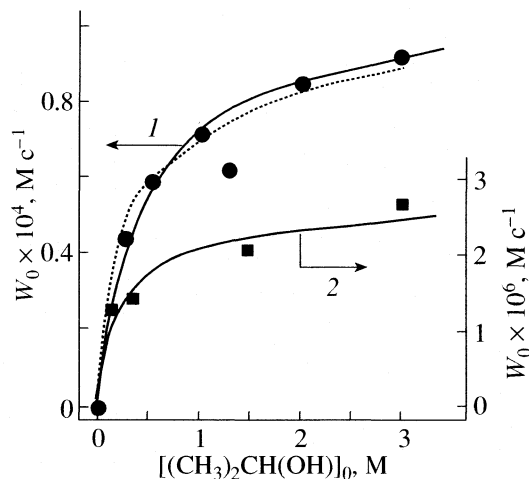
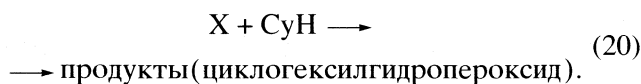


Рис. 7. Зависимости начальной скорости накопления ацетона W_0 в окислении изопропанола в растворе ацетонитрила от начальной концентрации изопропанола при $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.5 \text{ М}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 2.2 \text{ М}$; 1 – без облучения, 2 – при УФ-облучении ($\lambda \geq 253.0 \text{ нм}$); 1 – 50, 2 – 20°C ; $[\mu\text{-Bu}_4\text{NVO}_3]_0 = 0$ (2) и 1 мМ (1), $[\text{PCA}]_0 = 0$ (2) и 4 мМ (1); пунктир – расчет.

кулярное превращение дипероксокомплекса ванадия в изопропаноле:



Если символом W_i обозначить скорость генерации X, равную скорости окисления изопропанола (т.е. скорости образования ацетона) в отсутствие циклогексана, то можно записать:

$$W_i = \{k_{19}[\text{Me}_2\text{CH-OH}] + k_{20}[\text{CyH}]\}[\text{X}]. \quad (21)$$

В соответствии с выражением (21), как следует из рис. 6, сумма скоростей образования ацетона и циклогексилгидропероксида CyOOH остается постоянной при различных концентрациях циклогексана. Используя уравнение (21), имеем

$$\frac{d[\text{CyOOH}]}{dt} = W_i \left/ \left(1 + \frac{k_{19}[\text{Me}_2\text{CHONH}]}{k_{20}[\text{CyH}]} \right) \right. \quad (22)$$

Поскольку скорость окисления циклогексана при всех изученных условиях много меньше скорости окисления изопропанола, то

$$-\frac{d[\text{CyH}]}{dt} = \frac{d[\text{CyOOH}]}{dt} = \frac{k_{20}[\text{CyH}]}{k_{19}[\text{Me}_2\text{CHONH}]} W_i. \quad (23)$$

Из данных рис. 6 следует, что $W_i = 10^{-4} \text{ М с}^{-1}$, и тангенс угла наклона прямой для зависимости $d[\text{CyOOH}]/dt$ от $[\text{CyH}]$ равен $5 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Учитывая, что $[\text{Me}_2\text{CH-OH}]_0 = 12 \text{ М}$, получим $k_{20}/k_{19} = 0.6$. Это означает, что реакционные способности цик-

логексана и изопропанола по отношению к частице X близки.

С другой стороны, наблюдаемая зависимость скорости образования ацетона от концентрации добавок изопропанола в ацетонитриле (рис. 7) свидетельствует о конкуренции изопропанола и ацетонитрила за промежуточную окисляющую частицу, возникающую в каталитической системе в ацетонитриле. Эта конкуренция подобна наблюдавшейся нами ранее при окислении циклогексана в ацетонитриле [13, 14]. Низкие параметры связевых селективностей в окислении алканов в ацетонитриле, а также близкие значения отношений констант скорости взаимодействия ацетонитрила и циклогексана с промежуточной частицей, возникающей при катализе ванадием (0.0083 [13, 14]) и при фотолизе H_2O_2 (0.013 [27, 28]) позволили сделать вывод о том, что окисляющей частицей в каталитической системе в ацетонитриле является гидроксильный радикал [13, 14]. Анализ данных рис. 7 позволил определить отношение констант скорости взаимодействия гидроксильных радикалов с ацетонитрилом и изопропанолом, которое оказалось равным 0.012. Рассчитанная с использованием этого отношения зависимость скорости накопления ацетона от $[\text{Me}_2\text{CH-OH}]_0$ приведена на рис. 7 в виде пунктирной линии. Видно удовлетворительное согласие расчета с экспериментальными данными.

На рис. 7 представлены также результаты фотохимических экспериментов, в которых изучалась зависимость скорости образования ацетона от $[\text{Me}_2\text{CH-OH}]_0$ в ацетонитриле при фотолизе на

воздухе пероксида водорода. Эта зависимость также соответствует конкуренции между ацетонитрилом и изопропанолом за гидроксильный радикал. Оценка отношения констант скорости этих реакций показала, что $k(\text{HO}^\bullet + \text{CH}_3\text{CN})/k(\text{HO}^\bullet + \text{Me}_2\text{CH-OH}) = 0.008$. Таким образом, и в этом случае наблюдается удовлетворительное согласие отношений констант скорости в различных системах. Полученные данные показывают также, что реакционные способности циклогексана и изопропанола в отношении гидроксильного радикала близки. Это позволяет предположить, что и в изопропанол, так же как и в ацетонитриле, окислительной частицей является гидроксильный радикал.

Следует отметить, что в литературе приводятся результаты независимых измерений констант скорости взаимодействия гидроксильных радикалов с ацетонитрилом, изопропанолом и циклогексаном, однако, разброс полученных данных довольно велик. Так, для окисления ацетонитрила находим параметры 3.6×10^6 и $2.2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [29], для циклогексана: 1.26×10^9 и $3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [30, 31], для изопропанола: $(1.7-2.2) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [32]. В связи с этим, учитывая, что наименьший разброс значений констант имеет место для случая изопропанола, приняв $k(\text{HO}^\bullet + \text{Me}_2\text{CH-OH}) = 1.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ и учитывая результаты представленных выше наших измерений, мы можем рассчитать константы $k(\text{HO}^\bullet + \text{CH}_3\text{CN}) = (1.5-2.3) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ и $k(\text{HO}^\bullet + \text{CyH}) = (1.1-1.9) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.

Каталитические системы ванадат-ион-РСА- H_2O_2 в изопропанол и в ацетонитриле роднит не только то, что в обоих случаях частицей, окисляющей субстрат, является гидроксильный радикал, но и то, что для них одинаков характер зависимости скорости окисления субстратов от начальной концентрации пероксида водорода (ср. рис. 4 и 8). При низкой концентрации H_2O_2 порядок реакции относительно $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ выше первого, однако, близок к первому при таких концентрациях H_2O_2 , при которых, согласно спектральным данным, основная доля ванадия находится в виде монопероксокомплекса. При этом некоторое уменьшение порядка реакции по $[\text{H}_2\text{O}_2]$, наблюдаемое при больших концентрациях пероксида водорода, коррелирует с уменьшением доли ванадия, присутствующего в форме монопероксокомплекса, который регистрируется спектрофотометрически. Характер зависимости скорости реакции от $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ согласуется с предположением об участии дипероксокомплекса ванадия в лимитирующей стадии генерации гидроксильных радикалов.

Мы обнаружили, что в одинаковых условиях скорости образования ацетона в изопропанол и окисления циклогексана в ацетонитриле близки

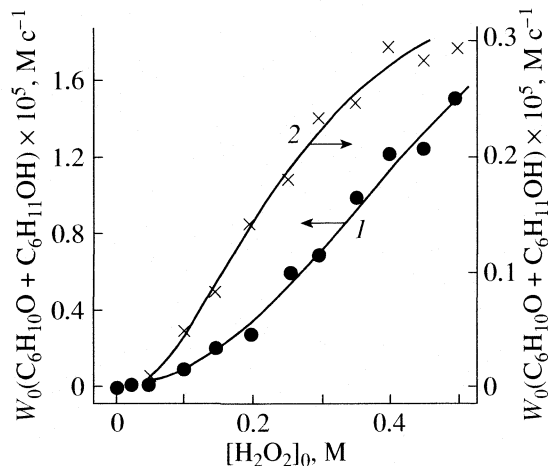
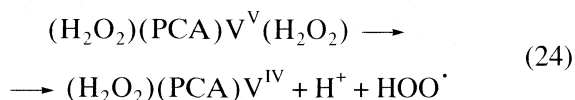


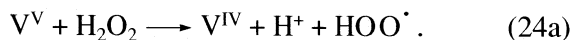
Рис. 8. Зависимости начальной скорости накопления продуктов окисгенирования циклогексана в окислении циклогексана в растворе ацетонитрила от начальной концентрации пероксида водорода при $[\text{H}_2\text{O}] = 2.2 \text{ M}$, 40°C ; $[\text{n-Bu}_4\text{NVO}_3]_0 = 0.5$ (1) и 0.1 mM (2); $[\text{PCA}]_0 = 2$ (1) и 0.4 mM (2); $[\text{MeCN}]_0 = 17.2$ (1) и 17.7 M (2); $[\text{CyH}]_0 = 0.46$ (1) и 0.20 M (2).

(ср. рис. 6 и 7). Наконец, в обеих системах при одинаковых концентрационных условиях регистрируется оптическое поглощение в области 457 nm , которое относится к монопероксокомплексу, содержащему в координационной сфере пероксо- и РСА-лиганды. Закономерности изменения величины D_{457} и в изопропанол, и в ацетонитриле одинаковы. Эти данные указывают на идентичность механизмов генерации окисляющих частиц в обоих растворителях и на близость, с одной стороны, констант равновесий образования пероксокомплексов и, с другой стороны, констант скорости лимитирующих стадий распада дипероксокомплексов. Полученные нами новые данные об образовании и закономерностях изменения концентрации пероксокомплексов ванадия в ацетонитриле заставляют несколько модифицировать приведенные нами ранее [13, 14] представления.

Таким образом, как окисление изопропанола в изопропанол, так и окисление алкана в ацетонитриле протекает по сходной схеме. Лимитирующей стадией процесса, по-видимому, является мономолекулярный распад дипероксокомплекса ванадия(V), содержащего одну молекулу РСА в координационной сфере. Этот распад сопровождается процессом переноса электрона с пероксидного лиганда на ион V(V) и образованием пероксильного радикала и производного ванадия(IV):

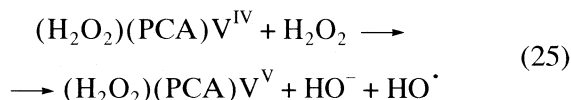


или в более простом виде:



Ранее [13, 14] мы принимали во внимание распад монопероксокомплекса ванадия(V) по этой схеме, однако, полученные в данной работе результаты позволяют нам полагать, что подобный распад претерпевает дипероксокомплекс.

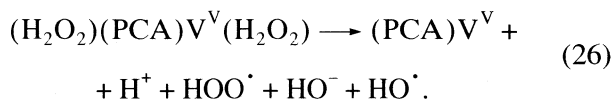
Взаимодействие производного ванадия(IV) с новой молекулой пероксида водорода (возможно, с образованием нового дипероксокомплекса) приводит к генерированию гидроксильного радикала:



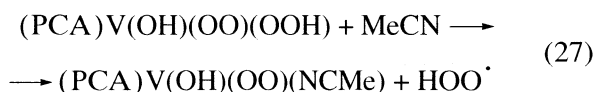
или в упрощенной форме:



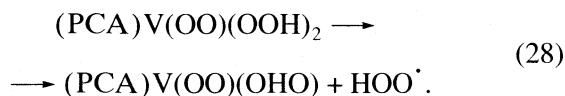
Можно себе представить и несколько иной механизм генерирования радикалов, когда дипероксокомплекс ванадия(V) распадается с одновременным участием обоих пероксидных лигандов. В этом случае одна молекула дипероксокомплекса генерирует как пероксильный, так и гидроксильный радикалы либо одновременно, либо в две стадии:



В пользу распада именно дипероксокомплекса могут свидетельствовать также расчетные данные авторов [19], которые показали, что образование радикала HOO^\cdot не может происходить при расщеплении связи $V-OOH$ в комплексе, образовавшемся в его самой простой форме непосредственно из предшественников, поскольку активационный барьер для такого процесса слишком высок. Однако оказалось, что радикалы HOO^\cdot образуются в результате нескольких последовательных стадий, характеризующихся более низкими активационными барьерами. Весьма примечательно, что авторы [19] нашли наиболее энергетически выгодными реакции распада комплекса $(PCA)V(OH)(OO)(OOH)$ (структура **12** в [19], т.е. дипероксокомплекс) с участием молекулы ацетонитрила (реакция (11) в [19]) по схеме:

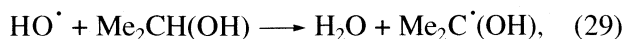


и комплекса $(PCA)V(OO)(OOH)_2$ (структура **17** в [19], в которой фрагмент OO является монодентатным лигандом) без участия молекулы ацетонитрила (реакция (17) в [19]) по схеме:

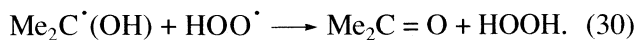


Кинетически лимитирующей стадией процесса является мономолекулярный распад дипероксокомплекса ванадия. Фактически этот процесс распада $V(H_2O_2)_2(PCA)$, сопровождающийся генерацией активных частиц, может реализоваться через последовательность ряда стадий. Одна из таких стадий – перенос водорода от молекулы координированного пероксида водорода на оксогруппу ванадия. Согласно нашему предположению о роли PCA в процессе [13, 14] и расчетным данным [19], именно эта стадия и определяет скорость мономолекулярного распада частицы $V(H_2O_2)_2(PCA)$. Образовавшееся производное ванадия реагирует с новыми молекулами пероксида водорода, трансформируясь в активный дипероксокомплекс.

Далее в случае спирта гидроксильный радикал отрывает атом водорода:

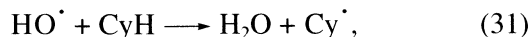


и образовавшийся из изопропанола радикал может (во всяком случае, в формальной схеме) реагировать с пероксильным радикалом, возникшим в реакции (24) или (26), давая продукт окисления (ацетон) и молекулу пероксида водорода:

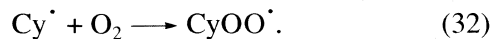


Каталитический цикл замыкается, и становится ясно, что для окисления изопропанола в условиях, когда атмосферный кислород отсутствует, необходима одна молекула пероксида водорода для получения одной молекулы ацетона.

Окисление алкана (циклогексана C_6H_{14}) заканчивается несколько иначе. Гидроксильный радикал отрывает атом водорода от циклогексана



алкильный радикал быстро реагирует с молекулой кислорода



Формально для замыкания каталитического цикла можно представить себе реакцию



приводящую к образованию продукта (циклогексилгидропероксида). Очевидно, что в случае окисления алкана требуются две молекулы пероксида водорода на одну молекулу углеводорода [14]. При этом, в согласии со схемой (31)–(33), вторая стадия требует молекулы кислорода, тогда как в (достаточно формально введенной в цикл) реакции (33) молекула кислорода выделяется в свободном виде.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32344-а) и фонда The Swiss National Science Foundation.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shul'pin G.B., Attanasio D., Suber L.* // J. Catal. 1993. V. 142. P. 147.
2. *Shul'pin G.B., Suss-Fink G.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1995. P. 1459.
3. *Шульпин Г.Б., Драго Р.С., Гонзалес М.* // Изв. АН. Сер. хим. 1996. С. 2514.
4. *Shul'pin G.B., Guerreiro M.C., Schuchardt U.* // Tetrahedron. 1996. V. 52. P. 13051.
5. *Геррейро М.Ц., Шухардт У., Шульпин Г.Б.* // Изв. АН. Сер. хим. 1997. С. 780.
6. *Shilov A.E., Shul'pin G.B.* // Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 2879.
7. *Nizova G.V., Suss-Fink G., Shul'pin G.B.* // Tetrahedron. 1997. V. 53. P. 3603.
8. *Шухардт У., Геррейро М.Ц., Шульпин Г.Б.* // Изв. АН. Сер. хим. 1998. С. 253.
9. *Suss-Fink G., Nizova G.V., Stanislas S., Shul'pin G.B.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 1998. V. 130. P. 163.
10. *Шульпин Г.Б., Ииши Я., Сакагучи С., Ивахама Т.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. С. 896.
11. *Suss-Fink G., Stanislas S., Shul'pin G. B. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1999. P. 3169.
12. *Shilov A. ., Shul'pin G.B.* Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes, Dordrecht; Boston; London: Kluwer, 2000. 548 p.
13. *Козлов Ю.Н., Низова Г.В., Шульпин Г.Б.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 865.
14. *Shul'pin G.B., Kozlov Y.N., Nizova G.V. et al.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 2001. P. 1351.
15. *Shul'pin G.B.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 189. P. 39.
16. *de la Cruz M.H.C., Kozlov Y.N., Lachter E.R., Shul'pin G.B.* // New J. Chem. 2003. V. 27. P. 634.
17. *Shul'pin G.B.* // Comp. Rend. Chimie. 2003. V. 6. P. 163.
18. *Kozlov Y.N., Nizova G.V., Shul'pin G.B.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 227. P. 247.
19. *Khaliullin R.Z., Bell A.T., Head-Gordon M.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 17984.
20. *Butler A., Clague M.J., Meister G.E.* // Chem. Rev. 1994. V. 94. P. 625.
21. *Talsi E.P., Shalyaev K.V.* // J. Mol. Catal. 1994. V. 92. P. 245.
22. *Conte V., Di Furia F., Licini G.* // Appl. Catal. A: General. 1997. V. 157. P. 335.
23. *Bonchio M., Bortolini O., Carraro M. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2000. V. 80. P. 191.
24. *Bonchio M., Bortolini O., Conte V., Primon S.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 2001. P. 763.
25. *Li C., Zheng P., Li J. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. S. 5063.
26. *Sam M., Hwang J.H., Chanfreau G., Abu-Omar M.M.* // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 8447.
27. *Козлов Ю.Н., Гонзалес-Куэрво Л., Зюсс-Финк Г., Шульпин Г.Б.* // Журн. физ. химии 2003. Т. 77. С. 652.
28. *Shul'pin G.B., Nizova G.V., Kozlov Y.N. et al.* // Adv. Synth. Catal. 2004. V. 346. P. 317.
29. *Farhatziz, Ross A.B.* Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution. III. Hydroxyl Radical and Perhydroxyl Radical and their Radical Ions, NSRDS-NBS 59, Washington DC, 1977.
30. *Рудаков Е.С., Волкова Л.К., Третьяков В.П.* // Сообщения по кинетике и катализу. 1981. Т. 16. С. 333.
31. *Харькова Т.В., Арест-Якубович И.Л., Лунес В.В.* // Кинетика и катализ 1989. Т. 30. С. 954.
32. *Dorfman L.M., Adams G.E.* Reactivity of the Hydroxyl Radical in Aqueous Solutions. NSRDS-NBS 46, Washington DC, 1973. P. 24.

АКУСТИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ ПРИ РЕАКЦИЯХ РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДОЕ ТЕЛО–ЖИДКОСТЬ

© 2007 г. С. Н. Сакиев, Ш. Ш. Азимов, А. Лакаев, Ф. Чориев

Академия наук Республики Таджикистан
Физико-технический институт им. С.У. Умарова, Душанбе

Поступила в редакцию 20.06.2006 г.

Приведены результаты применения метода химической акустической эмиссии (ХАЭ) при исследовании реакции разложения типа твердое тело–жидкость на примере взаимодействия таблеток карбоната калия и растворов соляной кислоты (HCl). Показано, что реакция данного типа для различных концентраций соляной кислоты (концентрация менялась от 0.12 до 12 М) протекает по различным механизмам. Установлено, что увеличение концентрации HCl не всегда приводит к росту скорости генерации акустоэмиссионных сигналов, а следовательно, и самой скорости реакции. Исследована генерация АЭ на различных стадиях данного типа реакции. Показано преимущество метода ХАЭ: измерения происходят в реальном масштабе времени (что важно для быстропротекающих процессов – исследуемые реакции длились не более 5 мин) и позволяют определить скорость реакции на каждой отдельной стадии. Апробирована автоматизированная АЭ-установка с высокой воспроизводимостью экспериментов, надежностью и большими возможностями при исследовании ХАЭ в твердых телах.

В настоящее время все большее количество исследователей рекомендуют применять метод акустической эмиссии (АЭ) при изучении и контроле в различных физико-химических процессах и в химических технологиях, где этот метод неразрушающего контроля АЭ получил новое название – химическая акустическая эмиссия (ХАЭ). Так, в своей обзорной статье авторы [1] приводят и анализируют ряд работ по ХАЭ и на их примере показывают перспективность метода ХАЭ. Ранее в [2] были исследованы 43 различные химические реакции, из которых 32 сопровождалась генерацией акустических волн. Однако практически все исследованные методом АЭ реакции [2] проводились в растворах, хотя отдельный интерес представляют и работы по исследованию ХАЭ в твердых телах. В работе [3] была изучена реакция разложения монокристалла пентагидрата меди, а в [4] – твердофазная реакция синтеза шпинели феррита цинка, которые показали большие возможности метода АЭ в химии твердого тела.

Цель данной работы – исследование АЭ при реакции типа твердое тело–жидкость и определить связь между параметрами кинетики химической реакции и характеристиками ХАЭ для дальнейшего его применения в химических технологиях. В работе использовалась новая автоматизированная АЭ-установка последнего поколения в системе, базирующейся на двухканальной плате PCI-2 корпорации PAC (Physical Acoustics Corporation). Подобные установки традиционно используются в методе неразрушающего контроля (NDT), поэтому нам также было интересно апробировать

ее возможности для изучения химических реакций в твердых телах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом эксперимента были прессованные ($p = 9.8$ МПа) таблетки карбоната калия со средней массой $m = 2.6$ г, средней плотностью $\rho = 1.85$ г/см³ и соляная кислота HCl, концентрация которой изменялась от 12 до 0.12 М, т.е. на два порядка. Необходимо отметить, что подобные реагенты и реакции исследовались методом ХАЭ в [5], но они проводились в растворе, при избытке жидкости по отношению к твердому веществу по типу жидкость–твердое тело. Нас же интересовала реакция, когда на поверхности твердого тела имеется небольшое количество по сравнению с ним жидкости, с которой он реагирует, т.е. реакция типа твердое тело–жидкость. Эта реакция может служить моделью процесса, когда пары агрессивных веществ конденсируются на поверхности рабочего тела, или же, когда капли агрессивной среды механически попадают на поверхность твердых тел (кислотные дожди).

На рис. 1 показана блок-схема автоматизированной АЭ-установки. Как видно из блок-схемы, установка способна регистрировать АЭ-сигналы, как при реакциях типа твердое тело–жидкость (рис. 1а), так и при реакциях в растворах жидкость–твердое тело (рис. 1б). После того, как откалиброванная пипеткой 5 капля 2 раствора заданной концентрации попадает на поверхность

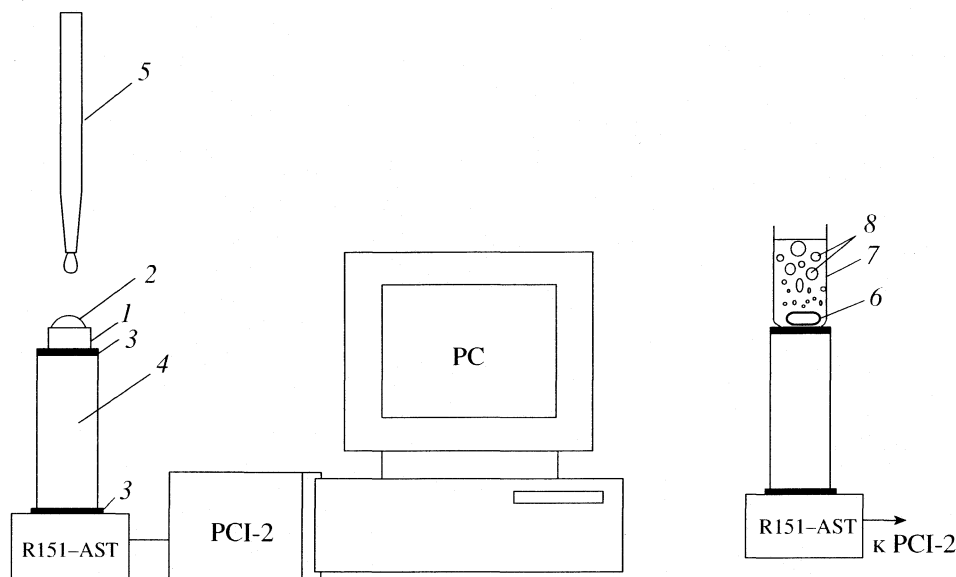


Рис. 1. Блок-схема автоматизированной АЭ-установки; 1 – таблетка K_2CO_3 ($m = 2.58$ г, $\rho = 1.86$ г/см³), 2 – откалиброванная капля HCl ($V = 0.05$ мл, $c_{HCl} = 0.12$ – 12 М), 3 – акустическая смазка, 4 – кварцевый волновод, 5 – откалиброванная пипетка ($V_{капл} = 0.05$ мл), 6 – таблетка K_2CO_3 ($m = 0.53$ г, $\rho = 1.86$ г/см³), 7 – стакан с раствором HCl ($c_{HCl} = 1.2$ М, $V = 20$ мл), 8 – образовавшиеся пузыри.

таблетки K_2CO_3 1 (рис. 1а), начинается реакция с выделением углекислого газа CO_2 :



приводящая к образованию пузырей и микротрещин, которые генерируют акустические сигналы. Далее эти АЭ-сигналы через волновод 4 (рис. 1а) попадают на пьезокерамический датчик марки R151-AST (РАС) со встроенным предусилителем АЭ-сигналы затем попадают на вход двухканальной платы PCI-2 (РАС), которая встроена в ПК, где они регистрируются, обрабатываются, анализируются и выходят на экран монитора в виде графиков и диаграмм. Необходимо отметить, что архитектура прямого доступа позволяет организовать режим работы с непрерывным потоком данных в режиме “стриминг” (streaming) и записывать форму входных сигналов на жесткий диск. После каждого проведенного эксперимента отработанная поверхность высушивалась и механически удалялась с помощью мелкой наждачной бумаги, и образец опять был готов к новому опыту.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперименты по изучению реакции типа твердое тело–жидкость методом ХАЭ (рис. 2) показали, что временная зависимость общего счета АЭ-сигналов $N = f(\tau)$ имеет S-образную форму, так же как и для изотермического разложения твердых тел [3], и практически повторяет известную обобщенную кривую изотермического раз-

ложения α от времени τ [6]. На рис. 2в представлены все стадии разложения карбоната калия под действием соляной кислоты: AB – индукционный участок, BC – период ускорения, CD – период максимальной скорости генерации АЭ, DF – период спада интенсивности выделения акустических сигналов и FN – участок насыщения акустических сигналов, на котором АЭ заканчивается.

Из рис. 2 видно, что не все зависимости $N = f(\tau)$ отражают вышеперечисленные стадии. Так, для малых концентраций HCl ($c_{HCl} = 0.12$ М и 0.24 М, рис. 2а) АЭ начинается практически сразу периодом максимальной скорости генерации акустических сигналов – CD , а для средних значений концентраций HCl ($c_{HCl} = 1.2$ и 2.4 М, рис. 2б) – с периода ускорения BC . Причем для $c_{HCl} = 1.2$ М участок BC соответствует 5 с, а для концентрации $c_{HCl} = 2.4$ М (рис. 2б) этот период ускорения BC длится до десяти секунд. И только при концентрированной HCl ($c_{HCl} = 12$ М, рис. 2в) на зависимости $N = f(\tau)$ присутствуют все стадии, и появляется индукционный период AB , который длится 45 с из 300 с – общего времени всей реакции.

При этом важно также отметить, что общее количество АЭ-сигналов по окончании всей реакции и скорость генерации АЭ-сигналов по отдельным стадиям не всегда пропорциональны концентрации раствора HCl , как это следовало бы ожидать. Так, для концентраций 0.12 , 0.24 , 1.2 и 2.4 М с увеличением концентрации общий счет сигналов АЭ соответственно уменьшается: 8300 (рис. 2а), 6100, 5750 и 4500 (рис. 2б). И только для концентриро-

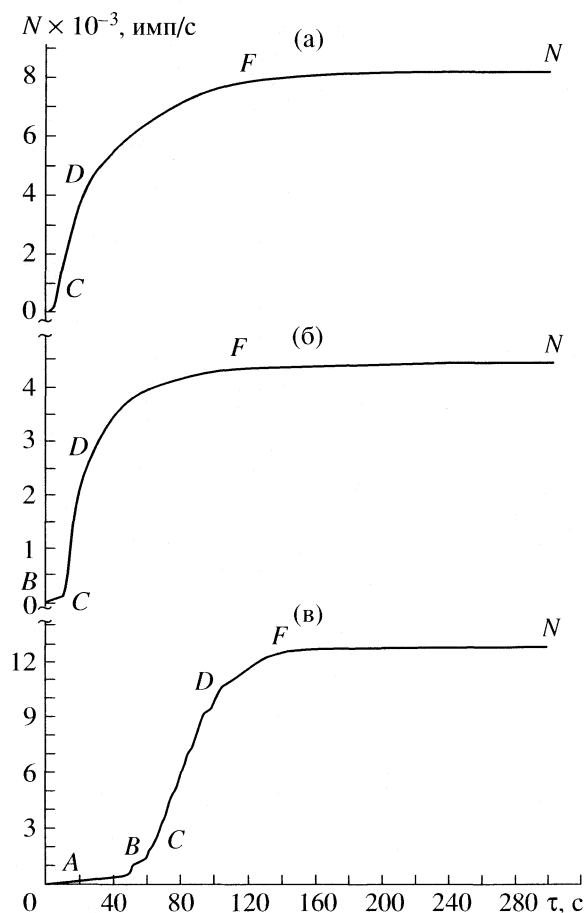


Рис. 2. Временная зависимость общего счета АЭ-сигналов для реакции типа твердое тело–жидкость (рис. 1а); твердое тело–таблетка K_2CO_3 ($m = 2.58$, $\rho = 1.86$ г/см³), жидкость–откалиброванная капля HCl ($V = 0.05$ мл); $c_{HCl} = 0.12$ (а), 2.4 (б) и 12 М (в).

ванной соляной кислоты ($c_{HCl} = 12$ М) общий счет вновь возрастает до 13000 АЭ-сигналов (рис. 2в). Одной из причин уменьшения общего счета АЭ-сигналов с увеличением концентрации HCl, а следовательно, и скорости реакции может быть образование пузырей углекислого газа CO_2 . Пузыри CO_2 , образуясь на поверхности образца K_2CO_3 , препятствуют проникновению соляной кислоты HCl внутрь таблетки K_2CO_3 , а частично при разбрызгивании они могут удалять ее из реакционной зоны. Визуальные наблюдения за ходом реакции показывают, что при увеличении концентрации HCl (начиная с $c_{HCl} = 1.2, 2.4, 12$ М) на поверхности таблетки K_2CO_3 с самого начала реакции происходит бурное образование и схлопывание пузырей углекислого газа CO_2 .

При малых концентрациях ($c_{HCl} = 0.12, 0.24$ М) образования видимых пузырьков газа на поверхности образцов K_2CO_3 не наблюдается. Поэтому естественно предположить, что для $c_{HCl} = 1.2$ и 2.4 М (рис. 2б) период ускорения BC и для $c_{HCl} = 12$ М

(рис. 2в) индукционный период AB связаны с одними и теми же процессами, обусловленными пузырьками газа. Подтверждением данного предположения служит также и то, что на указанных участках графика преобладают низкочастотные (25–30 кГц) сигналы больших амплитуд по сравнению с остальными периодами графиков рис. 2. Отсутствие на участках BC (рис. 2б) и AB (рис. 2в) акустических сигналов звукового диапазона (менее 22 кГц), которые характерны для “пузырьковых” процессов, объясняется тем, что при работе автоматизированной АЭ-установки использовался фильтр на 20 кГц для устранения низкочастотных “паразитных” шумов. Поэтому в дальнейшем представляется несомненным интерес исследовать эти периоды, а также отдельные стадии образования, объединения и захлопывания пузырьков газа, применяя низкочастотные АЭ-датчики.

Чтобы окончательно проверить это предположение, мы провели реакцию по типу жидкость–твердое тело (рис. 1б). Таблетку K_2CO_3 6, рис. 1б, массой $m = 0.56$ г и плотностью $\rho = 1.83$ г/см³ опускали в стакан с раствором HCl (7) с концентрацией $c_{HCl} = 1.2$ М и объемом $V = 20$ мл. При этом необходимо отметить, что плотности таблеток в экспериментах рис. 1а, 1б были приблизительно одинаковыми, концентрация раствора была выбрана промежуточной ($c_{HCl} = 1.2$ М), масса же таблетки $m = 0.56$ г была выбрана произвольно. Сразу же после погружения таблетки 6 (рис. 1б) в стакан с раствором HCl (7) начинается реакция с бурным выделением углекислого газа (пузырьки 8 различной величины поднимаются вверх к поверхности раствора, где они схлопываются). Некоторые из пузырьков объединяются друг с другом при подъеме к поверхности раствора, увеличиваясь при этом в размерах. Спустя некоторое время (~50 с после начала реакции) масса таблетки K_2CO_3 уменьшалась, и таблетка начинала двигаться внутри раствора, ударяясь при этом о дно и стенки стакана 7 (рис. 1б). Все эти процессы сопровождались АЭ.

На рис. 3 показана зависимость интенсивности сигналов АЭ от времени для реакции жидкость–твердое тело (рис. 1б). Горизонтальные участки графика KL, PR и QZ соответствуют по времени образованию и схлопыванию пузырьков 8 углекислого газа на поверхности раствора соляной кислоты, а пики M, N, S, T, V и W (рис. 3) относятся к соударениям таблетки 6 о стенки и дно стакана 7. Амплитудно-частотный анализ и сравнение формы акустических сигналов на участках KL, PR и QZ (рис. 3) с АЭ-сигналами периода ускорения BC (рис. 2б) и индукционного периода AB (рис. 2в) показывают полную их идентичность, что еще раз подтверждает наше предположение о “пузырьковой” природе явлений на участках BC (рис. 2б) и AB (рис. 2в). Необходимо также отметить, что АЭ в периоды ускорения BC (рис. 2) для $c_{HCl} = 2.4$ и

для 12 М имеют разный механизм образования акустических сигналов. Так, если период BC для $c_{\text{HCl}} = 2.4 \text{ М}$ (рис. 2б) соответствует “пузырьковой” природе, как уже указывалось выше, то для концентрированной соляной кислоты ($c_{\text{HCl}} = 12 \text{ М}$, рис. 2в) период ускорения BC связан началом проникновения кислоты внутрь таблетки K_2CO_3 .

Период максимальной скорости генерации АЭ– CD (рис. 2) для всех концентраций имеет одинаковую природу происхождения АЭ-сигналов. А именно при проникновении соляной кислоты различной концентрации внутрь образцов K_2CO_3 происходит реакция с выделением углекислого газа, в результате чего возникают локальные механические напряжения. Повышение локальных механических напряжений приводит к зарождению и росту микро- и макротрещин, которые в свою очередь и служат источниками АЭ-сигналов на участке CD . Подтверждением образования и роста микротрещин на участке CD могут быть форма и амплитудный анализ генерируемых АЭ-сигналов, которые по своей форме напоминают образование и рост микротрещин при механическом нагружении [7, 8].

Период спада интенсивности выделения акустических сигналов – DF , по-видимому, можно объяснить уменьшением и разбавлением первоначального раствора соляной кислоты, проникшего внутрь образца K_2CO_3 , водой, которая образуется по ходу реакции. В конце каждого эксперимента на поверхности образца оставались следы не прореагировавшей до конца жидкости. Измерение рН в растворе капли, оставшейся на поверхности таблетки после окончания эксперимента, показали, что для экспериментов с концентрацией $c_{\text{HCl}} = 0.12$ и 0.24 М среда нейтральная (рН 7), а для более концентрированных растворов ($c_{\text{HCl}} = 1.2, 2.4$ и 12 М) – значение рН 11. Из рис. 2 также видно, что длительность периода спада DF уменьшается с увеличением концентрации раствора HCl в капле раствора, нанесенной на поверхность таблетки. Так, если для концентрации $c_{\text{HCl}} = 0.12 \text{ М}$ (рис. 2а) длительность периода спада DF равна 120 секундам, то для концентрированной соляной кислоты $c_{\text{HCl}} = 12 \text{ М}$ она уменьшилась до 40 с. Однако предположение относительно периода спада DF , по нашему мнению, также требует дальнейших экспериментальных исследований. И, наконец, FN – участок насыщения акустических сигналов для всех концентраций соляной кислоты показывает окончание выделения АЭ-сигналов, что можно принять за окончание реакции типа твердое тело–жидкость.

В заключение отметим, что эти первые результаты применения ХАЭ при исследовании реакции разложения типа твердое тело–жидкость,

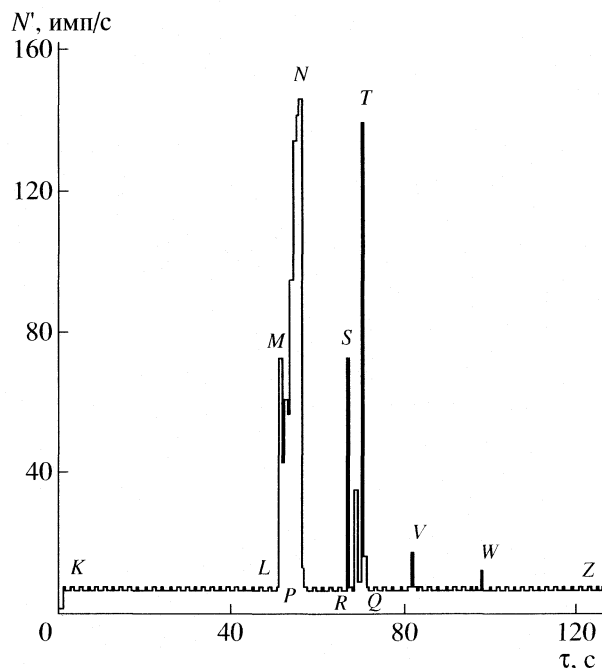


Рис. 3. Временная зависимость интенсивности АЭ-сигналов для реакции типа жидкость–твердое тело (рис. 1б); жидкость–раствор HCl ($c_{\text{HCl}} = 1.2 \text{ М}$, $V = 20 \text{ мл}$), твердое тело–таблетка K_2CO_3 ($m = 0.56 \text{ г}$, $\rho = 1.83 \text{ г/см}^3$).

протекающих с выделением газообразного продукта тел дают основание рекомендовать метод ХАЭ для определения причин и механизма зарождения акустических сигналов на различных ее стадиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boyd J.W.R., Varley J. // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56. P. 1747.
2. Betteridge D., Joslin M.T., Lilley T. // Anal. Chem. 1981. V. 53. № 7. P. 1064.
3. Сакиев С. Н., Пасулов С. Н. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 4. С. 747.
4. Сакиев С. Н., Пасулов С. Н. // Там же. 2001. Т. 75. № 8. С. 1511.
5. Hong Cao, Bin-Feng Wang, Ke-Min Wang et al. Elsevier. Sensors and Actuators. 1998. V. B50. P. 27.
6. Болдырев В.В. // Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ. Томск: Изд. ТГУ, 1963. С. 66–67.
7. Random I.C., Pollok A.A. // Eng. Fract. Mech. 1972. V. 4. № 2. P. 295.
8. Nacamura Y., Veach C.L., Canlea B.O. Amplitude distribution of acoustic emission signals // Acoustic Emission. Philadelphia, 1972. P. 164–186. (Amer. Soc. Test. Mater. ASTM, STP 500).

НОВЫЙ СПОСОБ ОПИСАНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 298.15 К

© 2007 г. Е. М. Кузнецова

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

Поступила в редакцию 29.05.2006 г.

Предложен новый способ описания концентрационной зависимости коэффициентов диффузии сильных электролитов в водных растворах без учета “электрофоретического эффекта”, чисел гидратации и при замене описания $\ln \gamma_{\pm}(c)$ по теории Дебая–Хюккеля на квазикристаллическую модель, предложенную автором ранее. Рассмотрены как разбавленные растворы, так и концентрированные вплоть до 13.5 м.

Несмотря на важность проблемы описания концентрационной зависимости коэффициентов диффузии и предпринятые попытки ее решения различными исследователями, до сих пор она остается актуальной. В настоящей работе предлагается новый вариант ее решения, более эффективный и охватывающий более широкий концентрационный диапазон.

Движение ионов при диффузии и электропроводности происходит под действием различных сил. Тем не менее между основными характеристиками этих процессов существует зависимость, предложенная Нернстом [1]

$$D_0 = -\frac{RT(z_+ + |z_-)\lambda_+^{\infty}\lambda_-^{\infty}}{F^2 z_+ |z_-| (\lambda_+^{\infty} + \lambda_-^{\infty})}, \quad (1)$$

где D_0 – коэффициент диффузии электролита в бесконечно разбавленном растворе, R – универсальная газовая постоянная, F – число Фарадея, λ_i^{∞} – эквивалентная электропроводность иона при бесконечно большом разведении, z_i – его зарядное число.

Хартли учел неидеальность раствора [2] и получил уравнение в форме

$$D = D_0(1 + d \ln \gamma_{\pm} / d \ln c_{\pm}), \quad (2)$$

известное как уравнение Нернста–Хартли, где γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности, а c_{\pm} – молярная концентрация. Уравнение (2) справедливо только для разбавленных растворов, так как не учитывает наличия противотока растворителя и изменения вязкости среды, характерных для концентрированных растворов. По этой причине теоретическое описание $D(c)$ целесообразно разделить на две части: для разбавленных и концентрированных растворов.

РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Логически наиболее простым вариантом нахождения зависимости $D(c)$ является совместное решение уравнения (2) с уравнением функциональной зависимости $\ln \gamma_{\pm}(c)$. Именно так поступили Стокс и Робинсон [3, 4], используя для указанных целей первое приближение теории Дебая–Хюккеля. Сравнение рассчитанных таким образом величин с опытными для 1,1-электролитов в диапазоне 0–0.01 М привело к их различию в 1–2%, но отклонения носили систематический характер и лежали вне точности эксперимента. Для электролитов с многозарядными ионами несогласованность сравниваемых характеристик гораздо заметнее. Возник вопрос о некорректности уравнения (2). Однако внимание исследователей было обращено не на критическую оценку описания $\ln \gamma_{\pm}(c)$, а на необходимость изменения величины D_0 в результате учета кинетических факторов (типа электрофоретического и релаксационного эффектов), известных из описания $\lambda(c)$. Вследствие малости вклада релаксационного эффекта им вскоре пренебрегли.

Электрофоретический эффект в процессе диффузии имеет несколько иную природу, чем в процессах электропроводности. Он был рассмотрен в работах Онзагера и Фуосса [5] на основе теории Дебая–Хюккеля; учитывался в работах Стокса и Робинсона [3, 4, 6], Харнеда [7], которые указали на сложность подобных вычислений. Задача, сформулированная Онзагером и Фуоссом, не имеет точного решения, а приближенный вариант соответствует разложению функциональной зависимости в ряд и учету первых членов для симметричных электролитов и одного – для асимметричного. В результате уравнение (2) после модернизации его Фуоссом и Онзагером в случае водного раствора и 298.15 К

для симметричных 1,1-электролитов принимает вид:

$$D = (D_0 + \Delta_1 + \Delta_2)(1 + d\ln\gamma_{\pm}/d\ln c_{\pm}), \quad (3)$$

где $\Delta_1 = -8.07 \times 10^{-6}(\tau_-^0 - \tau_+^0)^2 c^{1/2}/(1 + \kappa a)$; $\Delta_2 = 8.77 \times 10^{-21} \Phi_2(\kappa a)/a^2$;

для асимметричных электролитов:

$$D = (D_0 + \Delta_1)(1 + d\ln\gamma_{\pm}/d\ln c_{\pm}), \quad (4)$$

где $\Delta_1 = -8.07 \times 10^{-6}[(z_+ \tau_-^0 + z_- \tau_+^0)^2 / z_+ |z_-|] I^{1/2} / [1 + 0.3291 \times 10^8 a I^{1/2}]$; τ_i^0 – число переноса иона при бесконечно большом разбавлении; κ – величина, обратная радиусу ионной атмосферы по Дебаю; a – свободно варьируемый параметр во втором приближении теории Дебая–Хюккеля; I – ионная сила раствора; $\Phi_2(\kappa a)$ – очень сложная функция, величина которой в зависимости от κa табулируется. Значения $\Phi_2(\kappa a)$ приведены в (табл. 14) [7].

Предлагаемое решение задачи включает

1) отказ от теории Дебая–Хюккеля в оценке множителя $(1 + d\ln\gamma_{\pm}/d\ln c_{\pm})$;

2) отказ от учета “электрофоретического” эффекта;

3) использование функциональной зависимости $D(c)$, полученной совместным решением уравнения Нернста–Хартли и уравнения первого приближения квазикристаллической модели описания $\ln\gamma_{\pm}(m)$, предложенной автором в [8]

$$\ln\gamma_{\pm} = -\frac{0.89565 z_+ |z_-| q}{(v_+ + v_-)^{2/3}} m^{1/3},$$

где $q = (z_+^2 v_+ + z_-^2 v_-)^{1/2} / \sqrt{2}$, v – число ионов в формульном составе электролитов. В случае разбавленных растворов (при $c \leq 0.1$ М) допускается равенство $c = m$. Эффективность такого решения можно оценить, сравнив рассчитанные по предлагаемому методу величины

$$D = D_0(1 - ac^{1/3}) \quad (5)$$

с опытными значениями и результатами вычислений:

$$D = D_0(1 - bc^{1/2}) \quad (6)$$

в соответствии с моделью ионных атмосфер (по Дебаю–Хюккелю):

$$\ln\gamma_{\pm} = -1.1789 z_+ |z_-| q c^{1/2}.$$

В табл. 1 приведены коэффициенты уравнений (5) и (6) для различных типов электролитов. В табл. 2 представлены результаты расчета $D(c)$ для двухатомных 1,1-электролитов, где они сравниваются с опытными величинами из [4, стр. 598–599]

Таблица 1. Коэффициенты уравнений (5) и (6) для различных типов электролитов

Электролита	<i>a</i>	<i>b</i>
1,1-	0.18807	0.58945
1,2-; 2,1-	0.4972	2.0419
3,1-	0.87064	4.3316

Таблица 2. Сравнение результатов расчета коэффициентов диффузии двухатомных 1,1-электролитов в водном растворе при 298.15 К по формулам (5) и (6) с опытными величинами из [4]

<i>c</i> , М	Опыт	Расчет по (5)	δ , %	Расчет по (6)	δ , %
LiCl					
0	1.366				
0.001	1.345	1.340	0.37	1.340	0.37
0.002	1.337	1.334	0.22	1.330	0.52
0.003	1.331	1.329	0.15	1.322	0.68
0.005	1.323	1.322	0.07	1.309	1.06
0.007	1.318	1.317	0.08	1.299	1.44
0.01	1.312	1.311	0.08	1.285	2.06
0.05	1.280	1.271	0.70	1.186	7.34
0.1	1.269	1.247	1.73	1.111	12.45
NaCl					
0	1.610				
0.001	1.585	1.580	0.31	1.580	0.31
0.002	1.576	1.572	0.25	1.568	0.51
0.003	1.570	1.566	0.25	1.558	0.76
0.005	1.560	1.558	0.13	1.543	1.09
0.007	1.555	1.552	0.19	1.531	1.54
0.01	1.545	1.545	0	1.515	1.94
0.05	1.507	1.499	0.53	1.398	7.23
0.1	1.483	1.470	0.88	1.310	11.67
CsCl					
0	2.044				
0.001	2.013	2.006	0.35	2.006	0.37
0.002	2.000	1.996	0.20	1.990	0.50
0.003	1.992	1.989	0.15	1.978	0.70
0.005	1.978	1.978	0	1.959	0.96
0.007	1.969	1.970	0.05	1.943	1.32
0.01	1.958	1.961	0.15	1.923	1.79
0.05	–	–	–	–	–
0.1	1.871	1.866	0.27	1.663	11.12

Примечание. Все коэффициенты диффузии здесь и далее приведены в единицах 10^{-5} см²/с; δ – различие между опытом и расчетом в %.

Таблица 3. Сравнение результатов расчета коэффициентов диффузии многоатомных 1,1-электролитов в водном растворе при 298.15 К по формулам (5) и (6) с опытными величинами из [4]

<i>c</i> , М	Опыт	Расчет по (5)	δ %	Расчет по (6)	δ %
NaNO₃					
0	1.568				
0.001	–	–	–	–	–
0.002	1.535	1.531	0.26	1.527	0.52
0.003	–	–	–	–	–
0.005	1.516	1.518	0.13	1.503	0.86
0.007	1.513	1.512	0.07	1.491	1.45
0.01	1.503	1.504	0.07	1.476	1.80
0.1	1.437 [9]	1.431	0.42	1.276	11.20
KNO₃					
0	1.928				
0.001	1.899	1.892	0.37	1.892	0.37
0.002	1.884	1.882	0.11	1.877	0.37
0.003	1.879	1.876	0.16	1.866	0.69
0.005	1.866	1.866	0	1.848	0.96
0.007	1.857	1.859	0.11	1.833	1.29
0.01	1.846	1.850	0.22	1.814	1.73
KClO₄					
0	1.871				
0.001	1.845	1.836	0.49	1.836	0.49
0.002	1.841	1.827	0.76	1.822	1.03
0.003	1.835	1.820	0.82	1.811	1.31
0.005	1.829	1.811	0.98	1.793	1.97
0.007	1.821	1.804	0.93	1.779	2.31
0.01	1.790	1.795	0.28	1.761	1.62

Примечание. Для KNO₃ и KClO₄ верхний предел концентраций ограничен из-за отсутствия опытных значений $D(c)$ для этих электролитов при более высоких концентрациях.

и результатами вычислений в соответствии с теорией Дебая–Хюккеля.

В табл. 3 аналогичное сравнение проведено для многоатомных 1,1-электролитов, а в табл. 4 – для 1,2-, 2,1- и 3,1-электролитов. Все коэффициенты диффузии здесь и далее приведены в единицах 10^{-5} см²/с.

На основании представленных в таблицах величин можно сделать следующие выводы.

1. Предлагаемый метод описания $D(c)$ в разбавленных растворах, являющийся результатом

Таблица 4. Сравнение результатов расчета коэффициентов диффузии 1,2-, 2,1- и 3,1-электролитов в водном растворе при 298.15 К по формулам (5) и (6) с опытными величинами из [4]

<i>c</i> , М	Опыт	Расчет по (5)	δ %	Расчет по (6)	δ %
Na₂SO₄					
0	1.230				
0.001	1.175	1.169	0.51	1.150	2.13
0.002	1.160	1.153	0.60	1.118	3.62
0.003	1.147	1.142	0.44	1.092	4.80
0.005	1.123	1.125	0.18	1.052	6.32
SrCl₂					
0	1.334				
0.001	1.269	1.268	0.08	1.248	1.65
0.002	1.248	1.250	0.16	1.212	2.88
0.003	1.236	1.238	0.16	1.185	4.13
0.005	1.219	1.220	0.08	1.141	6.40
0.007	1.209	1.207	0.16	1.106	8.52
LaCl₃					
0	1.293				
0.001	1.175	1.180	0.43	1.116	5.02
0.002	1.145	1.151	0.52	1.043	8.91
0.003	1.126	1.131	0.44	0.986	12.43
0.005	1.105	1.101	0.36	0.897	18.82
0.007	1.084	1.078	0.55	0.824	23.98

Примечание. Для Na₂SO₄ верхний предел концентраций ограничен из-за отсутствия опытных значений $D(c)$ для этих электролитов при более высоких концентрациях.

Таблица 5. Концентрационная характеристика (c^* , М) пересечения кривых $\ln\gamma_{\pm}$ (I) и их производных по $d\ln c_{\pm}$ (II), соответствующих квазикристаллической модели и модели ионных атмосфер

Электролит	I	II
1,1-	0.0120	0.00105
2,1-	0.00237	0.000208
3,1-	0.00075	0.000066

совместного решения уравнения Нернста–Хартли и первого приближения квазикристаллической модели достаточно эффективен и позволяет расширить концентрационный диапазон теоретического расчета иногда до 0.1 М.

2. Использование теории Дебая–Хюккеля для рассматриваемых целей неэффективно, особенно для электролитов с многозарядными ионами, например, LaCl₃.

Необходимо обратить внимание на интересную особенность, вытекающую из анализа табл. 2–4:

для 1,1-электролита при $c = 0.001$ М наблюдается идентичность величин D , рассчитанных по квазикристаллической модели и модели ионных атмосфер, однако, для других типов электролитов такой закономерности нет.

Наблюдаемый эффект можно объяснить, рассмотрев условия пересечения как самих кривых $\ln \gamma_{\pm}(c^{1/3})$, $\ln \gamma_{\pm}(c^{1/2})$, так и их производных по $d \ln c_{\pm}$. Условие пересечения самих кривых:

$$0.89565c^{1/3}/(v_+ + v_-)^{2/3} = 1.1789c^{1/2},$$

условие пересечения их производных по $d \ln c_{\pm}$:

$$0.89565c^{1/3}/3(v_+ + v_-)^{2/3} = 1.1789c^{1/2}/2.$$

Раскрытие этих равенств для различного типа электролитов приводит к значениям концентраций, указанных в табл. 5.

Интересно было оценить роль “электрофоретического” эффекта: является ли он самостоятельной характеристикой или выполняет роль нивелирующего фактора при сглаживании ошибок, допускаемых при использовании теории Дебая–Хюккеля. С этой целью были взяты результаты расчетов D для KCl, MgCl₂ и BaCl₂, опубликованные в литературе, и сравнены с вычислениями по формуле (5).

Расчет D(KCl). При вычислении этого коэффициента Харнед [7, стр. 561] использует довольно громоздкую формулу и третье приближение теории Дебая–Хюккеля, поэтому у него два подгоночных параметра: $a = 3.8 \text{ \AA}$ и $2B = 0.0213$. В соответствии с теоретическими предпосылками он гарантирует корректность расчетов до 0.05 М, поэтому сравнение рассчитанных величин D было ограничено тем же концентрационным пределом. Обычно в расчетах используют одно и то же значение D_0 . Харнед приводит для каждого случая несколько отличные величины. Для идентичности условий вычислений те же характеристики были приняты во внимание автором настоящего сообщения.

В табл. 6 приведены результаты сложных вычислений Харнеда и расчеты по формуле (5). Согласие рассчитанных величин D с опытом для сравниваемых методов примерно одинаково, но по сложности вычислений они не сопоставимы. Кроме того, Харнед использовал два подгоночных параметра, а при вычислении по формуле (5) таковые отсутствуют.

Расчет D(MgCl₂) и D(BaCl₂). Результаты вычислений коэффициентов диффузии этих электролитов по методу Нернста–Хартли–Онзагера–Фуосса–Дебая–Хюккеля приведены в [9] и представлены в табл. 7. Авторы [9] использовали подгоночные параметры $a = 4.92 \text{ \AA}$ для MgCl₂ и 4.32 \AA для BaCl₂. Вычисления коэффициентов диффузии для этих электролитов в настоящей работе проводились по формуле (5). Результаты расче-

Таблица 6. Сравнение результатов расчета $D(KCl)$ по Харнеду (I) и формуле (5) с опытными величинами из [7, стр. 561]

$c, \text{ M}$	D_0	D (опыт)	I	(5)
0.00125	1.997	1.961	1.960	1.957
0.00194	1.997	1.954	1.953	1.950
0.00325	1.996	1.943	1.943	1.940
0.00585	1.998	1.931	1.929	1.930
0.00704	1.996	1.924	1.924	1.924
0.00980	1.999	1.918	1.915	1.918
0.01261	1.997	1.908	1.907	1.909
0.02654	1.992	1.879	1.883	1.880
0.03992	2.003	1.877	1.870	1.874
0.04620	2.002	1.872	1.866	1.867
0.05450	1.995	1.860	1.861	1.853

тов приведены в табл. 7. Согласованность результатов расчетов сравниваемых методов с опытными данными примерно одинакова.

Однако расчет $D(CaCl_2)$, предпринятый авторами [9], не привел к согласию с экспериментом [10]. Харнед указывает на значительное различие с экспериментом и приходит к выводу, что “теория Онзагера–Фуосса либо неверна, либо недостаточно точна для электролитов с более высоким типом валентности” [7, стр. 562]. Между тем, расчет коэффициента диффузии этого электролита по формуле (5) дает хорошее согласие с экспериментом [10] без всяких подгоночных параметров. Это сравнение приведено в табл. 7.

Таким образом, для разбавленных растворов, предлагаемый метод имеет заметные преимущества по сравнению с другими известными из литературы – простота вычислений и отсутствие подгоночных параметров. Сравнение его результатов с опытными величинами показывает, что он не уступает сложнейшим расчетам с подгоночными коэффициентами.

КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ

При описании $D(c)$ в концентрированных растворах необходимо принять во внимание по крайней мере два фактора: противоток растворителя и изменение вязкости среды. Обе эти характеристики были учтены при выводе уравнения Хартли–Кранка [11], предложенного вначале для описания концентрационной зависимости коэффициентов диффузии неэлектролитов в виде:

$$D = \frac{1}{\eta_r} \frac{\partial \ln x_2 \gamma_2}{\partial \ln x_2} (x_1 D_{21}^0 + x_2 D_{11}^0), \quad (7)$$

Таблица 7. Сравнение $D(c)$, рассчитанных по Харнеду (I) и по уравнению (5), с опытными величинами

c, M	Опыт	I	δ	(5)	δ
MgCl₂					
0	1.251				
0.00129	1.187	1.180	0.59	1.183	0.34
0.00153	1.180	1.186	0.33	1.179	0.08
0.00205	1.168	1.163	0.43	1.172	0.34
0.00270	1.164	1.161	0.26	1.164	0
0.00283	1.157	1.160	0.26	1.163	0.52
0.00309	1.157	1.153	0.35	1.160	0.26
0.00364	1.155	1.152	0.26	1.155	0
0.00400	1.164	1.159	0.43	1.152	1.03
BaCl₂					
0	1.387				
0.00068	1.332	1.327	0.38	1.326	0.45
0.00097	1.319	1.317	0.15	1.319	0
0.00109	1.321	1.314	0.53	1.316	0.38
0.00139	1.308	1.307	0.08	1.310	0.15
0.00214	1.302	1.294	0.61	1.298	0.31
0.00229	1.301	1.291	0.77	1.296	0.38
0.00287	1.285	1.284	0.08	1.289	0.31
0.00403	1.265	1.274	0.71	1.277	0.95
0.00452	1.271	1.268	0.24	1.273	0.16
0.00542	1.261	1.262	0.08	1.266	0.40
CaCl₂					
0	1.335				
0.001	1.263			1.269	0.47
0.002	1.243			1.251	0.64
0.003	1.230			1.239	0.73
0.005	1.213			1.221	0.66
0.007	1.201			1.208	0.58
0.01	1.188			1.192	0.34

Примечание. Для MgCl₂ и BaCl₂ опытные величины взяты из [9], для CaCl₂ – из [10].

где x – мольная доля компонента, индекс “1” относится к растворителю, “2” – к растворенному веществу, D_{21}^0 – коэффициент диффузии растворенного вещества в бесконечно разбавленном растворе, D_{11}^0 – коэффициент самодиффузии растворителя, η_r – приведенное значение вязкости.

Робинсон и Стокс [4, стр. 379] модернизировали это уравнение для описания $D(c)$ электроли-

тов, приняв во внимание электрофоретический и сольватационный вклады:

$$D = \frac{D_{эл}^0 + \Delta_1 + \Delta_2}{\eta_r} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \ln m_{\pm}} \right) \times \left\{ 1 - 0.018hm \left[1 + 0.018 \left(\frac{vD_{H_2O}^0}{D_{эл}^0} - h \right) \right] \right\}, \quad (8)$$

где h – число гидратации, здесь и далее везде γ_{\pm} – моляльный коэффициент активности. Ввиду невозможности предсказания величины h в уравнение вводится еще один дополнительный подгоночный параметр.

В настоящей работе рассмотрен иной путь решения задачи. Приняв величины Δ_1, Δ_2, h равными нулю, молекулярную массу воды равной 18.0153, а не 18.0 (при этом получаем 55.508 молей воды в 1000 г), запишем формулу (8) в следующем виде:

$$D = \frac{1 + \partial \ln \gamma_{\pm} / \partial \ln m_{\pm}}{\eta_r} \left(D_{эл}^0 + \frac{D_{H_2O}^0 v m}{55.508} \right). \quad (9)$$

Аналогичный вид зависимости можно получить из уравнения Хартли–Кранка путем замены:

$$\frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln x_2} = \frac{\partial \ln a_2 \partial \ln m}{\partial \ln m \partial \ln x_2} = \frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln m x_1}.$$

Однако уравнение (9) оказалось непригодным для описания $D(c)$ в широком интервале концентраций, в большинстве случаев оно приводило к завышенным по сравнению с экспериментом значениям. Необходимо было его видоизменить.

Были рассмотрены два варианта: первый – усреднение производной $d \ln \gamma_{\pm} / d \ln m_{\pm}$ по концентрации:

$$I = \frac{1}{m} \int_0^m \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln m} dm.$$

Правая часть этого равенства имеет определенный физический смысл: она равна $\phi - 1$, где ϕ – осмотический коэффициент. С учетом этого уравнение (9) принимает вид:

$$D = \frac{\phi}{h_r} \left(D_{эл}^0 + \frac{D_{H_2O}^0 v m}{55.508} \right). \quad (10)$$

Описание $D(c)$ уравнением (10) очень удобно, так как оно не содержит ни одного подгоночного параметра – значения ϕ табулированы в справочной литературе. Как показали вычисления, метод вполне эффективен для $m \leq 4$, а в некоторых случаях пригоден и при более высоких концентраций. В табл. 8 приведены результаты таких расчетов, которые сравниваются с опытными величинами.

Таблица 8. Сравнение результатов расчета $D(c)$ по формуле (10) с экспериментальными величинами

c, M	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт
	KBr		LiCl		KCl	
0		2.016		1.366		1.993
0.1	1.885	1.874	1.270	1.269	1.856	1.844 (1.848)
0.5	1.878	1.885	1.247	1.278	1.837	1.850 (1.835)
1.0	1.976	1.975	1.284	1.302	1.879	1.892 (1.876)
2.0	2.147	2.132	1.354	1.363	1.987	1.999 (2.011)
2.5	2.224	2.199	1.393	1.397	2.029	2.057 (2.064)
3.0	2.307	2.280	1.449	1.430	2.102	2.112 (2.110)
3.5	2.374	2.354	1.475	1.464	2.147	2.160 (2.152)
3.9					2.190	2.196
4.0	2.45	2.43				
	NaI		NaBr		CsCl (m)	
0		1.614		1.625		2.044 (0)
0.1	1.518	1.520	1.517	1.517	1.888	1.871 (0.1006)
0.5	1.558	1.580	1.515	1.542	1.855	1.860 [3] (0.5121)
1.0	1.640	1.662	1.554	1.596	1.901	1.902 (1.0461)
2.0	1.815	1.843	1.631	1.668	2.085	2.068 (2.5186)
2.5	1.901	1.925	1.672	1.702	2.188	2.174 (3.4499)
3.0	1.975	1.992	–	–	2.310	2.291 (4.8558)
					2.403	2.364 (6.4319)
					2.430	2.335 (8.2082)

Примечание. Экспериментальные значения D для KBr, LiCl, KCl, NaI и NaBr взяты из [4, стр. 599], для CsCl – из [12]; в скобках для KCl – данные [13], для CsCl приведена моляльность (m) раствора. При расчетах значения η_r для KBr и KCl взяты из [14], для LiCl и NaBr – из [15], для NaI – из [16].

В справочной литературе значения ϕ табулированы в зависимости от моляльной концентрации. Для пересчета c в m в случае всех электролитов, приведенных в табл. 8, использовались эмпирические формулы из [7, стр. 517]. Исключение составил CsCl, для которого вся информация взята из [12]. Точность вычислений зависит от значений η_r , поэтому в табл. 8 указан источник информации о η_r .

Второй вариант усреднения характеристик, входящих в уравнение (9), – изменение расстояния наибольшего сближения ионов (d_0), которое используется для описания $\ln \gamma_{\pm}$. Согласно [8], величина $\ln \gamma_{\pm}$ для 1,1-электролита в водном растворе при 298.15 K может быть вычислена по уравнению:

$$\ln \gamma_{\pm} = -0.5642m^{1/3} + 0.0095806(d_0^2 - \Phi/d_0)m + 0.001189\Phi m^{4/3}, \quad (11)$$

где Φ – сумма поляризуемостей ионов, сведения о которых представлены в [18], d_0 – расстояние наибольшего сближения ионов, в общем случае свободно варьируемый параметр. Можно предположить, что при направленном движении ионов он

может быть иным, нежели в равновесном состоянии раствора, и близок к некоторой усредненной характеристике между d_0 и суммой кристаллохимических или термодимических радиусов ионов. При большом различии этих величин целесообразно использовать закон среднеарифметического, в противном случае необходима его замена на среднегеометрическое значение (d_0^*). Все значения радиусов взяты из [17]. Значение коэффициента самодиффузии воды здесь и далее было принято равным $2.44 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Таблица 9. Сравнение результатов расчета γ_{\pm} с опытными величинами из [17]

m	Опыт	Расчет	m	Опыт	Расчет
0.1	0.762	0.770	5.0	0.386	0.395
0.5	0.617	0.640	6.0	0.370	0.375
1.0	0.548	0.568	7.0	0.357	0.359
2.0	0.478	0.496	8.0	0.346	0.346
3.0	0.437	0.451	9.0	0.33	0.33
4.0	0.408	0.419			

Таблица 10. Сравнение рассчитанных величин коэффициентов диффузии NaNO_3 в водном растворе при 298.15 К (уравнение (12)) с опытными величинами из [21]

c	m	I	ϕ	η_r	D (12)	D (опыт)	δ
0.1	0.1006	0.9151	0.921	1.004	1.437	1.437	0
0.5	0.5089	0.8641	0.8725	1.026	1.358	1.393	2.5
1.0	1.0338	0.8403	0.8500	1.062	1.313	1.352	2.88
2.0	2.1378	0.8245	0.8235	1.169	1.238	1.272	2.67
3.0	3.3288	0.8277	0.8060	1.321	1.166	1.192	2.18
4.0	4.6322	0.8427	0.7913	1.518	1.096	1.112	1.44
5.0	6.0077	0.8666	0.7840	1.756	1.034	1.032	0.19
6.0	7.5329	0.8997	0.7810	2.078	0.966	0.952	1.47
7.0	9.0837	0.9387	0.7790	2.527	0.879	0.872	0.80

Примечание. Значение $D^0 = 1.568$.

Таблица 11. Сравнение результатов расчета $D(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ по формуле (12) с вычисленными и экспериментальными величинами из [23]

m	η_r	I	ϕ	D (12)	D (опыт) [23]	δ	D (расчет) [23]	α [23]	δ
0.1007	0.998	0.9122	0.911	1.767	1.769	0.11	1.750	0.981	1.07
0.2025	0.994	0.8891	0.890	1.733	1.749	0.91	1.733	0.970	0.91
0.5139	0.985	0.8492	0.855	1.683	1.724	2.38	1.700	0.950	1.39
1.055	0.972	0.8102	0.820	1.647	1.690	2.54	1.691	0.923	0.06
1.623	0.960	0.7839	0.792	1.633	1.661	1.69	1.674	0.896	0.78
2.224	0.955	0.7639	0.768	1.621	1.633	0.73	1.662	0.870	1.78
2.859	0.958	0.7481	0.747	1.605	1.605	0	1.642	0.853	2.30
3.553	0.970	0.7354	0.727	1.580	1.578	0.13	1.608	0.843	1.90
5.008	1.009	0.7177	0.690	1.529	1.524	0.33	1.496	0.824	1.84
6.687	1.065	0.7088	0.658	1.479	1.472	0.47	1.452	0.807	1.36
8.617	1.147	0.7087	0.632	1.426	1.421	0.35	1.393	0.803	1.97
10.86	1.255	0.7184	0.613	1.377	1.370	0.51	1.312	0.806	4.23
13.50	1.396	0.7402	0.587	1.337	1.320	1.29	1.202	0.813	8.94

Примечание. Значение $D^0 = 1.929$.

Рассмотрим идею второго варианта усреднения на примере расчета $D(\text{NaNO}_3)$. Для описания γ_{\pm} этого электролита в водном растворе при 298.15 К в широком диапазоне концентраций были использованы параметры: $d_0 = 1.5722 \text{ \AA}$, $\Phi = 4.11 \text{ \AA}^3$. При подстановке этих характеристик в уравнение (11) можно рассчитать γ_{\pm} . В табл. 9 результаты такого расчета сравниваются с опытными величинами из [17]. Из этого сравнения следует, что параметр $d_0 = 1.5722 \text{ \AA}$ выбран удачно.

Известно, что кристаллохимический радиус иона натрия по Гольдшмидту [19] равен 0.98 \AA , а термодимический радиус NO_3^- [20] – 1.79 \AA . Усредненный параметр $d_0^* = [1.5722(1.79 + 0.98)]^{1/2} = 2.08686 \text{ \AA}$. При подстановке этого значения и

$\Phi = 4.11 \text{ \AA}^3$ в равенство (11) и взятия от полученного выражения производной $d \ln \gamma_{\pm} / d \ln m$ придем к выражению:

$$\frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln m_{\pm}} = -0.18807 m^{1/2} + 0.0228547 m + 0.0065157 m^{4/3}.$$

Введем обозначение: $I = 1 + d \ln \gamma_{\pm} / d \ln m$, тогда

$$D = \frac{I}{\eta_r} \left(D_{\text{эл}}^0 + \frac{D_{\text{H}_2\text{O}} \nu m}{55.508} \right). \quad (12)$$

Результаты расчета $D(c)$ по формуле (12) представлены в табл. 10, где они сравниваются с опытными величинами [21]. Сведения о η_r взяты из той же оригинальной работы. Пересчет c в m до $c = 4.0 \text{ М}$ проводился по формуле, приведенной в [7, стр. 517], для более высоких концентраций ис-

пользовались данные из справочника [22]. Сравнение рассчитанных и опытных значений в интервале концентраций $m = 0.1006\text{--}9.0837$ показывает, что различие между ними не превышает 3%.

В табл. 11 результаты аналогичного расчета $D(c)$ для NH_4NO_3 сравниваются с опытными величинами и результатами расчета Вишоу и Стокса [23], которые учитывали электрофоретический эффект, подгоночный параметр a и рассчитывали степень диссоциации α на основе информации о $D(c)$. Следует отметить, что для этого электролита, в отличие от всех рассмотренных выше 1,1-электролитов, значение ν в настоящей работе было принято равным 1, вероятно, вследствие малой величины d_0 . В расчетах использованы следующие параметры: $d_0 = 0.85 \text{ \AA}$, $\Phi = 5.7 \text{ \AA}^3$, $d_0^* = [(1.37 + 1.79) \times 0.85]^{1/2} = 1.6389 \text{ \AA}$. Значения вязкости η , взяты из работы Вишоу и Стокса [23]. Как видно из табл. 11, особых преимуществ вычисления Вишоу и Стокса, несмотря на их сложность, не имеют по сравнению с расчетом в настоящей работе.

Хотелось бы отметить еще один интересный факт: до $m = 3.5$ расчеты с использованием ϕ и I приводят примерно к одним и тем же результатам, а при $m > 3.5$ согласие с опытом дает только последний вариант.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nernst W.Z. // Z. Phys. Chem. 1888. В. 2. S. 613.
2. Hartley G.S. // Phys. Mag. 1931. V. 12. № 8. P. 473.
3. Stokes R.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 10. P. 2533.
4. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Onsager L., Fuoss R. // J. Phys. Chem. 1932. V. 36. № 11. P. 2689.
6. Stokes R.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 20. P. 4767.
7. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952.
8. Кузнецова Е.М. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1159.
9. Harned H.S., Polestra F.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 8. P. 2064.
10. Harned H.S., Parker H.W. // Ibid. 1955. V. 77. № 1. P. 265.
11. Hartley G.S., Crank J. // Trans. Farad Soc. 1949. V. 45. Pt. 9. P. 801.
12. Lyons P.A., Rilley J.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 20. P. 5216.
13. Butterworths. L.: Publication Limited, 1959.
14. Monica M.D., Ceglie A., Agostino A. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 20. P. 2065.
15. Satou T., Hayashi K. // Bull. of Chem. Soc. Japan. 1961. V. 34. № 9. P. 1261.
16. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. С. 88.
17. Вознесенская И.Е. Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968, с. 172.
18. Справочник химика. Л.: Химия, 1971. Т. 1. С. 385.
19. Там же. С. 381.
20. Каранетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. С. 215.
21. Janz G., Oliver B.G., Lakshminarayanan G.R., Mayer G.E. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 6. P. 1285.
22. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983. С. 317.
23. Wishaw B.F., Stokes R.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 8. P. 2065.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 66-971+581.13

ЭНТАЛЬПИЯ РАСТВОРЕНИЯ САПОНИНА ТИГОГЕНИНА
В ДИОКСАНЕ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
ЕГО ТЕПЛОЕМКОСТИ

© 2007 г. Ш. Б. Касенова, Ж. К. Тухметова, А. Ж. Абильдаева, Г. Хабдолда,
Б. К. Касенов, Б. И. Тулеуов, С. М. Адекенов

Министерство образования и науки Республики Казахстан,
АО Научно-производственный центр "Фитохимия", Караганда

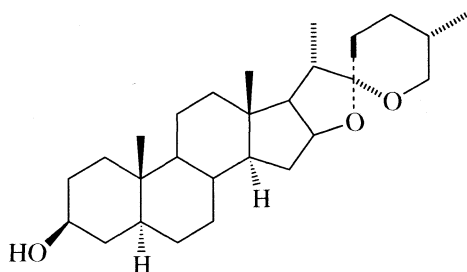
E-mail: phytoinform@nursat.kz

Поступила в редакцию 05.06.2006 г.

Методом изотермической калориметрии исследованы теплоты растворения тигогенина $C_{27}H_{44}O_3$ в диоксане при разбавлениях, равных 1 : 9000, 1 : 18000, 1 : 36000 (моль вещества : моль растворителя). Математической обработкой полученных экспериментальных данных вычислена стандартная энтальпия растворения $C_{27}H_{44}O_3$ в диоксане при бесконечном разбавлении. Методом динамической калориметрии в интервале 173–423 К исследована теплоемкость тигогенина. При 298.15 К обнаружено скачкообразное изменение зависимости $C_p^\circ \sim f(T)$. Косвенными расчетными методами вычислены значения стандартной энтальпии образования, сгорания, теплоты плавления данного соединения.

Природные соединения растительного происхождения представляют собой основу лекарственных веществ, благодаря огромному многообразию их биологического действия. Важное значение для контроля механизма биологической активности веществ, оценки их реакционной способности по отношению к различным по природе молекулам имеет достоверная информация о их термохимических и термодинамических свойствах.

К числу природных биологически активных веществ относится и стероидный сапонин тигогенин $C_{27}H_{44}O_3$ (структурная формула приведена ниже), представляющий интерес в качестве сырья для производства



эффективных гипохолестеринемических препаратов.

Цель работы – исследование теплоты растворения, образования, сгорания, плавления тигогенина и его теплоемкость в интервале 173–423 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемое соединение на уровне хроматографической чистоты выделено из растения наперстянки шерстистой и изучено в лаборатории химии фенольных и стероидных соединений АО НПЦ "Фитохимия".

Исследование теплоты растворения тигогенина в диоксане при трех разбавлениях, равных 1 : 9000, 1 : 18000, 1 : 36000 (моль вещества : моль растворителя) проводили экспериментальным путем на изотермическом дифференциально-автоматическом калориметре ДАК-1-1А. Работа калориметра основывается на измерении величины интегрального теплового потока, идущего от ампулы с веществами через дифференциально включенные термобатареи и массивный центральный блок микрокалориметра. Теплота растворения исследуемого соединения определялась в режиме автоматической компенсации тепла. Регистрация тепловых эффектов осуществлялась с помощью самопишущего потенциометра КСП-4 и параллельно с прецизионным интегратором ИП-4. Время предварительного термостатирования вещества – 2 ч.

Перед началом опыта производилась калибровка прибора по джоулевому теплу путем подачи на встроенный нагреватель калиброванного напряжения и измерения выделяющейся мощности. Проверку калибровки прибора проводили путем измерения теплоты растворения трижды перекристаллизованного хлорида калия при разбавлениях, равных 1 : 1600, 1 : 2400, 1 : 3200 (моль соли : моль

воды). При каждом разбавлении проведено по пять независимых измерений, результаты которых усреднялись. Усредненная величина теплоты растворения KCl в воде при 298.15 К в указанных разбавлениях, равная 17.610 ± 0.333 кДж/моль хорошо согласуется с рекомендованной величиной, равной 17.577 ± 0.340 кДж/моль [1] и справочными данными по энтальпии растворения KCl при аналогичных разбавлениях [2]. Погрешности экспериментов и однородности их дисперсий рассчитаны методом математической статистики с применением критериев Стьюдента и Кокрена [3]. Уровень значимости используемых критериев – 5%.

В табл. 1 приведены экспериментальные значения энтальпии растворения тигогенина при различных разбавлениях. Теплоемкость соединения измеряли на калориметре ИТ-С-400. Хладагентом служил жидкий азот. Измерение удельной теплоемкости согласно техническим характеристикам проводили через 25 К. Продолжительность измерений с обработкой экспериментальных данных составляла не более 2.5 ч. Предел допускаемой погрешности прибора по паспортным данным $\pm 10\%$.

Исследуемый образец помещали в металлическую ампулу измерительной ячейки, затем разогревали непрерывно тепловым потоком через тепломер. Через каждые 25 К измерялось временное запаздывание температуры ампулы по отношению к температуре основания.

Предварительно проведена градуировка измерителя, заключающаяся в определении тепловой проводимости тепломера K_T [4, 5] на основании пяти параллельных экспериментов с пустой ампулой и с медным образцом. Для исследуемых соединений при каждой температуре эксперимент состоял из пяти параллельных опытов; полученные результаты усреднялись и обрабатывались методами математической статистики [3].

При каждой измеряемой температуре для усредненных значений удельной теплоемкости рассчитывали среднеквадратичное отклонение $\bar{\delta}$, а для мольных значений теплоемкости определяли случайную погрешность Δ . Работа прибора проверена по определению теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; опытное значение $C_p^\circ(298.15)$, равное 76.0 Дж/(моль К) удовлетворительно совпадало с его рекомендованной величиной 79.0 Дж/(моль К) [6].

В табл. 2 приведены экспериментальные значения удельной и мольной теплоемкости. Графическая зависимость $C_p^\circ \sim f(T)$ представлена на рисунке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения энтальпий растворения тигогенина с повышением уровня разбавления увеличиваются

Таблица 1. Энтальпии растворения тигогенина $C_{27}H_{44}O_3$ ($M = 416.6486$) в диоксане при различных разбавлениях (при 298.15 К, при каждом разбавлении проведено по пять независимых определений; приведены средние значения)

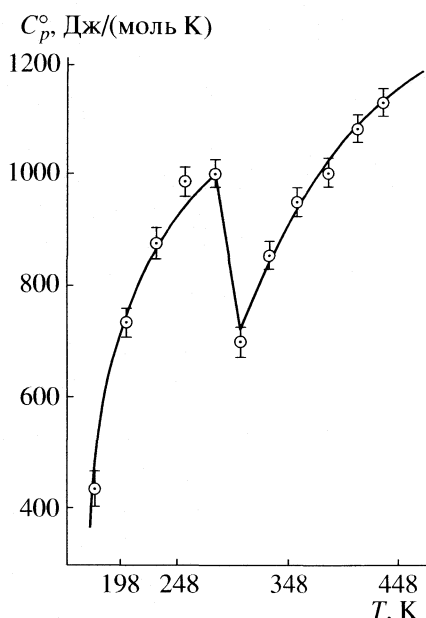
№ п.п.	$m_{C_{27}H_{44}O_3}, \text{ г}$	$Q_{\text{раст}}, \text{ Дж}$	$\Delta H_{\text{раст}}^m, \text{ кДж/моль}$
1 : 9000			
1	0.0027	0.335 ± 0.003	51.69 ± 0.47
1 : 18000			
2	0.0013	0.256 ± 0.002	82.05 ± 0.63
1 : 36000			
3	0.0007	0.187 ± 0.001	111.78 ± 0.96

Таблица 2. Экспериментальные значения теплоемкости тигогенина ($t_{\text{пл}} = 207\text{--}209^\circ\text{C}$)

$T, \text{ К}$	$C_p \pm \bar{\delta}, \text{ Дж/(г К)}$	$C_p^\circ \pm \Delta, \text{ Дж/(моль К)}$
173	1.0539 ± 0.0222	439 ± 26
198	1.7891 ± 0.0292	745 ± 34
223	2.1370 ± 0.0433	890 ± 50
248	2.3758 ± 0.0523	990 ± 61
273	2.4254 ± 0.0533	1010 ± 62
298.15	1.6978 ± 0.0383	707 ± 44
323	2.0525 ± 0.0592	855 ± 69
348	2.2941 ± 0.0464	956 ± 54
373	2.4293 ± 0.0554	1012 ± 64
398	2.6369 ± 0.0502	1099 ± 58
423	2.7415 ± 0.0570	1142 ± 66

по линейному закону (табл. 1). Усредненные значения экспериментально определенных энтальпий растворения соединения ($\Delta \bar{H}_1^m, \Delta \bar{H}_2^m, \Delta \bar{H}_3^m$) при трех разбавлениях в дальнейшем были использованы для расчета ΔH° растворения $C_{27}H_{44}O_3$ в диоксане при бесконечном (стандартном) разбавлении. С помощью математической обработки экспериментальных данных установлено, что зависимость энтальпии растворения $C_{27}H_{44}O_3$ ($\Delta H^m, \text{ кДж/моль}$) от молярной концентрации (\sqrt{m}) описывается следующим уравнением (аналогично [7]):

$$\Delta H^m = 170.02 - 3391.4 \sqrt{m}. \quad (1)$$



Зависимость теплоемкости тигогенина от температуры.

По (1) найдена стандартная энтальпия растворения тигогенина в диоксане при бесконечном разбавлении, равная 170.02 ± 1.43 кДж/моль.

На кривой зависимости $C_p^o \sim f(T)$ у тигогенина при 298.15 К обнаружено скачкообразное изменение теплоемкости, связанное с фазовым переходом второго рода. В связи с этим выведены для исследуемого соединения три уравнения теплоемкости [Дж/(моль К)]:

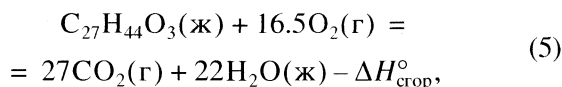
$$C_{p1}^o = (3300 \pm 200) - (5700 \pm 340) \times 10^{-3} T - (570 \pm 30) \times 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

$$C_{p2}^o = (4300 \pm 260) - (12100 \pm 700) \times 10^{-3} T \quad \text{при } 273\text{--}298.15 \text{ К}, \quad (3)$$

$$C_{p3}^o = -(2180 \pm 130) - (1110 \pm 70) \times 10^{-3} T - (1010 \pm 60) \times 10^5 T^{-2} \quad \text{при } 298.15\text{--}423 \text{ К}. \quad (4)$$

Расчет стандартной энтальпии сгорания $\Delta H_{\text{гор}}^o$ проводили по уравнениям Караша и Фроста [8]. Усредненное значение теплоты сгорания тигогенина, вычисленные по двум уравнениям равно -16329 ± 238 кДж/моль.

Исходя из реакции:



вычислена стандартная энтальпия образования соединения в жидком (расплавленном) состоянии, равная -595.4 кДж/моль. Необходимые для расчета значения $\Delta_f H_{298.15}^o$ для $CO_2(\text{г})$, $H_2O(\text{ж})$ заимствованы из [9].

В связи с тем, что при стандартной температуре (298.15 К) исследуемое соединение находится в кристаллическом состоянии, вычислена $\Delta_f H_{298.15}^o$ его твердой модификации. Для этого проведена оценка $\Delta H_{\text{пл}}^o$ соединения по эмпирическому уравнению Гамбилла [10], которая оказалось равной 222.62 кДж/моль.

Расчет $\Delta_f H_{\text{ТВ}}^o$, основываясь на законе Гесса, проводили по формуле

$$\Delta_f H_{298.15(\text{ТВ})}^o = \Delta_f H_{298.15(\text{Ж})}^o - \Delta H_{\text{пл}}^o. \quad (6)$$

Подставляя значения $\Delta_f H_{298.15(\text{Ж})}^o$, $\Delta H_{\text{пл}}^o$ в формулу (6), вычислили стандартную энтальпию образования тигогенина в кристаллическом состоянии, равную -818.0 кДж/моль.

Таким образом, впервые экспериментальным методом исследованы теплоты растворения в диоксане биологически активного соединения – тигогенина и на основании калориметрических данных определена его стандартная энтальпия растворения в диоксане при бесконечном разбавлении. Исследована температурная зависимость теплоемкости исследуемого соединения в интервале температур 173–423 К: при 298.15 К обнаружено скачкообразное изменение теплоемкости, связанное с фазовым переходом второго рода, на основании которого выведены уравнения, описывающие температурные зависимости теплоемкости. Впервые рассчитаны энтальпии сгорания, плавления, образования тигогенина.

Результаты, представленные в данной работе, имеют важное значение для оценки вероятности прохождения реакций и направления протекания процессов с участием аналогичных природных биологически активных соединений, являются первичными информационными материалами для загрузки в фундаментальные банки данных термодинамических констант природных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1977. 328 с.
2. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1982. Вып. 10. Ч. 2. 442 с.

3. *Спиридонов В.П., Лопаткин А.А.* Математическая обработка экспериментальных данных. М.: МГУ, 1970. 221 с.
4. *Платунов Е.С.* Теплофизические измерения в режиме. М.: Энергия, 1973. 223 с.
5. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск: Актюбинский завод "Эталон", 1986. 48 с.
6. *Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K.* Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 101395 Pa Pressure and Higher Temperatures. Washington, 1978. P. 456.
7. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
8. *Казанская А.С., Скобло В.А.* Расчеты химических равновесий. М.: Высш. школа, 1974. 288 с.
9. *Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф.* Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л.: Химия, 1977. 329 с.
10. *Викторов В.В.* Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. М.: Химия, 1977. 360 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 547.565.2.:536.242

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ DL- α -АЛАНИЛГЛИЦИНА
И DL- α -АЛАНИЛ-DL- α -АЛАНИНА В СМЕСЯХ ВОДА–ОРГАНИЧЕСКИЙ
РАСТВОРИТЕЛЬ ПРИ 298.15 К

© 2007 г. В. И. Смирнов, И. Н. Межевой, В. Г. Баделлин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vis@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 07.06.2006 г.

Измерены интегральные энтальпии растворения ($T = 298.15\text{K}$) DL- α -аланилглицина и DL- α -аланил-DL- α -аланина в смесях вода–органический растворитель (ацетонитрил (AN), 1,4-Диоксан (1,4-DO), ацетон (AC), N,N-диметилформамид (DMF), N,N-диметилсульфоксид (DMSO)) при концентрации органического компонента $x_2 = 0\text{--}0.4$ мол. доли. Рассчитаны стандартные значения энтальпии растворения ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ$) и переноса ($\Delta_{\text{tr}}H^\circ$) пептидов из воды в смешанный растворитель. Рассмотрено влияние строения и свойств растворенных веществ, а также состава смеси на их термодинамические характеристики. Рассчитаны энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий (h_{xy}) DL- α -аланилглицина и DL- α -аланил-DL- α -аланина с молекулами органических растворителей. Проведена корреляция h_{xy} со свойствами органических растворителей с привлечением линейного уравнения Камлета–Тафта.

Важнейшей проблемой термодинамики биологически активных веществ является выявление функции среды (растворителя) и роли сольватации биомолекул при протекании биохимических процессов в растворах. В связи с этим становится очевидным, что установление закономерностей взаимодействия аминокислот и пептидов (структурных элементов белков) с водой в водно-органическом окружении будет способствовать целенаправленному созданию новых биохимических и биокаталитических технологий, а полученные знания позволят значительно расширить представления о самих белковых соединениях, о роли воды и органических добавок во многих биохимических процессах.

Целью настоящей работы является изучение влияния природы органического растворителя на сольватацию аминокислот и пептидов в водно-органических смесях. В качестве объектов исследования были выбраны два пептида, содержащие различные аминокислотные остатки. Это DL- α -аланилглицин и DL- α -аланил-DL- α -аланин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения интегральных теплот растворения $\Delta_{\text{sol}}H^m$ DL- α -аланилглицина (DL- α -AlaGly) и DL- α -аланил-DL- α -аланина (DL- α -Ala-DL- α -Ala) в водно-органических растворителях при 298.15 К использован герметичный калориметр с изотермической оболочкой [1]. Концентрации пептидов в растворе находились в диапазоне 0.005–0.008 моль/кг смешанного растворителя. DL- α -

AlaGly и DL- α -Ala-DL- α -Ala (REANAL, Венгрия) дважды перекристаллизовывали из смеси вода–этанол, сушили под вакуумом при 60°C в течение 48 ч и хранили над P_2O_5 в эксикаторе. Воду после деионизации дважды дистиллировали (удельная электропроводность составила $1 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Органические растворители очищали по методикам, приведенным в [2, 3]. Содержание воды контролировали титрованием по методу Фишера [4]. Оно не превышало (мас. %) в AN – 0.03, AC – 0.03, 1,4-DO – 0.03, DMF – 0.04 и DMSO – 0.05. Водно-органические смеси готовили весовым методом. За стандартные значения энтальпий растворения изученных пептидов ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ$) приняты средние величины из пяти опытов для каждого состава смешанного растворителя, так как зависимости величин $\Delta_{\text{sol}}H^m$ от концентрации пептида в исследованных смешанных растворителях не обнаружено.

Полученные экспериментальные данные по $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ для DL- α -AlaGly и DL- α -Ala-DL- α -Ala в смешанных растворителях представлены в табл. 1. В графическом виде на рис. 1, 2 изображены зависимости энтальпий переноса $\Delta_{\text{tr}}H^\circ = f(x_2)$ изученных пептидов от концентрации органического растворителя (x_2) в смеси с H_2O , выраженной в мольных долях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из рис. 1 и рис. 2 следует, что зависимости $\Delta_{\text{tr}}H^\circ = f(x_2)$ для DL- α -AlaGly и DL- α -Ala-DL- α -Ala во всех изученных водно-органических смесях имеют экстремальный характер. Причем для

Таблица 1. Стандартные энтальпии растворения $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ (кДж/моль) DL- α -AlaGly и DL- α -Ala-DL- α -Ala в смеси вода–органический растворитель при 298.15 К

H ₂ O–AN		H ₂ O–1,4-DO		H ₂ O–AC		H ₂ O–DMF		H ₂ O–DMSO	
m_p^*	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$	m_p^*	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$	m_p^*	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$	m_p^*	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$	m_p^*	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$
DL- α -Ala-Gly									
0.769	1.34 ± 0.01	0.813	2.06 ± 0.01	0.712	2.30 ± 0.01	0.743	2.31 ± 0.02	0.743	2.05 ± 0.01
1.951	1.55 ± 0.01	1.245	2.89 ± 0.01	1.513	3.89 ± 0.01	1.352	3.87 ± 0.01	1.351	3.44 ± 0.01
4.637	1.77 ± 0.02	2.844	3.73 ± 0.03	3.277	5.93 ± 0.02	3.186	5.31 ± 0.02	3.186	4.94 ± 0.01
8.059	1.91 ± 0.01	4.904	4.62 ± 0.02	5.711	8.23 ± 0.04	5.467	7.74 ± 0.02	5.466	6.43 ± 0.03
12.557	2.02 ± 0.03	7.727	5.65 ± 0.03	8.930	10.20 ± 0.03	8.533	9.51 ± 0.03	8.532	7.12 ± 0.02
15.031	1.39 ± 0.02	9.638	6.18 ± 0.04	13.423	10.99 ± 0.05	10.251	10.48 ± 0.04	10.251	8.04 ± 0.03
18.947	0.75 ± 0.01	11.596	6.35 ± 0.03	15.224	11.43 ± 0.04	12.877	11.37 ± 0.04	12.877	8.71 ± 0.03
28.118	-1.28 ± 0.02	14.010	6.21 ± 0.02	19.989	11.58 ± 0.04	15.637	11.01 ± 0.02	15.636	9.07 ± 0.03
43.922	-5.16 ± 0.03	17.276	5.94 ± 0.03	24.695	11.02 ± 0.05	19.281	10.33 ± 0.02	19.281	8.82 ± 0.05
DL- α -Ala-DL- α -Ala									
0.762	-5.71 ± 0.02	0.81	-4.31 ± 0.03	0.959	-5.60 ± 0.03	0.812	-5.49 ± 0.03	0.773	-5.55 ± 0.03
1.957	-3.23 ± 0.02	1.249	-2.58 ± 0.02	2.259	-2.93 ± 0.03	1.357	-4.58 ± 0.04	1.471	-4.28 ± 0.02
4.638	-2.33 ± 0.02	2.902	-1.24 ± 0.02	5.713	2.04 ± 0.02	2.432	-3.38 ± 0.03	2.518	-2.85 ± 0.01
8.053	-1.75 ± 0.01	4.907	0.35 ± 0.01	8.930	4.73 ± 0.03	3.468	-1.92 ± 0.02	3.399	-1.44 ± 0.01
12.590	-1.44 ± 0.02	7.710	2.00 ± 0.01	10.772	6.03 ± 0.03	5.480	0.85 ± 0.01	5.916	1.14 ± 0.02
15.024	-1.15 ± 0.01	9.632	2.50 ± 0.02	13.316	7.20 ± 0.04	7.769	2.51 ± 0.01	7.320	2.67 ± 0.03
19.011	-1.20 ± 0.02	11.544	3.34 ± 0.03	15.214	7.71 ± 0.04	9.481	4.21 ± 0.03	9.252	4.45 ± 0.03
28.094	-3.62 ± 0.02	14.015	3.62 ± 0.02	17.222	7.93 ± 0.05	10.741	4.79 ± 0.03	10.331	5.12 ± 0.03
44.060	-6.57 ± 0.4	17.378	3.49 ± 0.02	20.049	8.06 ± 0.04	12.800	5.30 ± 0.04	11.039	5.46 ± 0.03

обоих пептидов при переходе от одной водно-органической смеси к другой (в порядке их обозначения на рис. 1 и рис. 2) наблюдается увеличение $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$. Так, например, при $x_2 = 0.2$ и переходе от AN к DO величина $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ в случае DL- α -AlaGly и DL- α -Ala-DL- α -Ala увеличивается на ~5 кДж/моль, от AN к AC на ~9 кДж/моль, от AN к DMSO ~8 кДж/моль. Это свидетельствует о сходном характере межчастичных взаимодействий обоих пептидов с молекулами одних и тех же органических растворителей. В области малого содержания органического компонента ($x_2 < 0.2$) преимущественную роль играют эффекты, обусловленные реорганизацией растворителя при размещении в нем крупных молекул пептидов. Чем крупнее молекула пептида (DL- α -Ala-DL- α -Ala), тем эндотермичнее значение $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ в одинаковой водно-органической смеси. Это наблюдается и при переходе от глицина к DL- α -аланину [5–9]. При этом на величину $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ существенное влияние оказывает структура органического растворителя (наличие гидрофобных CH₃-групп, склонность к ассоциации, электронодонорные свойства) и энергетика его взаимодействия с H₂O, а также эффекты, вызванные дегидратацией молекул пептидов и соразтворителя. В указанной области concentra-

ций эндотермические эффекты преобладают, что вызывает уменьшение $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ обоих пептидов. При $0.18 < x_2 < 0.22$ происходит компенсация эндотермических процессов, вызванных продолжающимся разрушением структуры H₂O и дегидратацией молекул соразтворителя, экзотермическими эффектами вновь образованных гетерокомпонентных Н-связей пептид-органический растворитель. И далее ход зависимостей $\Delta_{\text{tr}}H^\circ = f(x_2)$ меняется на обратный.

Ослабление сольватации DL- α -AlaGly и DL- α -Ala-DL- α -Ala при переходе от смеси H₂O с AN к смесям с 1,4-DO, DMSO, DMF связана с усилением межмолекулярных взаимодействий в самих смесях (о чем свидетельствуют значения энтальпий смешения [10]). Это приводит к увеличению затрат на разрушение структуры H₂O, реорганизацию смешанного растворителя при растворении в нем молекул DL- α -AlaGly и DL- α -Ala-DL- α -Ala и дегидратацию молекул органического растворителя, вызванную межмолекулярными взаимодействиями пептид-органический растворитель. Наличие в молекуле органического растворителя CH₃-групп (AC, DMSO, DMF), которые благодаря эффектам гидрофобной гидратации стабилизируют водородные связи H₂O, вызывает ослаб-

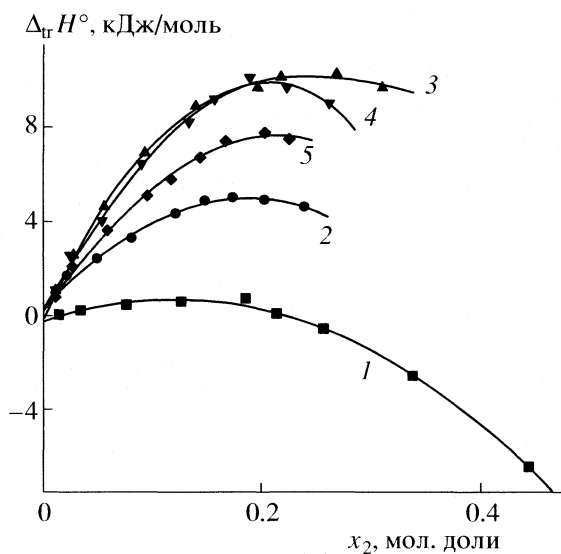


Рис. 1. Зависимости энтальпий переноса ($\Delta_{tr}H^\circ$) DL- α -AlaGly из H_2O в ее смеси с AN (1), 1,4-DO (2), AC (3), DMF (4), DMSO (5) от концентрации органического растворителя (x_2) при 298.15 К.

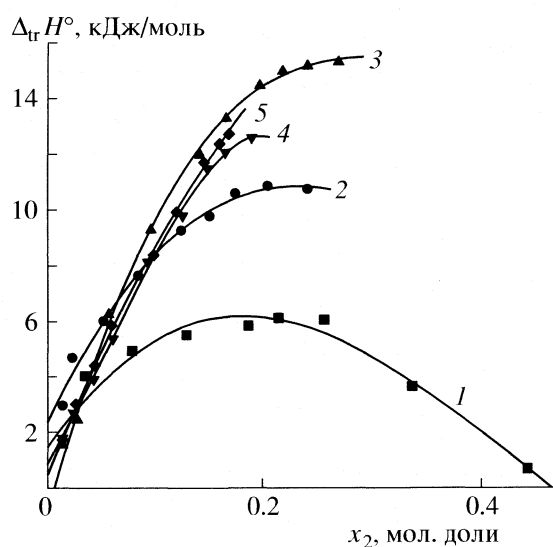


Рис. 2. Зависимости энтальпий переноса ($\Delta_{tr}H^\circ$) DL- α -Ala-DL- α -Ala из H_2O в ее смеси с AN (1), 1,4-DO (2), AC (3), DMF (4), DMSO (5) от концентрации органического растворителя (x_2) при 298.15 К.

ление взаимодействий между полярными группами взаимодействующих молекул раствора. Если учесть, что гидрофобные свойства метильных групп ацетона и ДМСО выше по сравнению с аналогичными свойствами метиленовых групп у 1,4-DO (а также с наличием в его молекуле двух центров специфической сольватации), то становится понятным порядок следования кривых $2 < 5 < 3$ на рис. 1, 2. Более экзотермичные значения $\Delta_{tr}H$ для DL- α -AlaGly и DL- α -Ala-DL- α -Ala в смеси H_2O –DMSO по сравнению со смесью H_2O –AC могут быть связаны с дополнительным вкладом в $\Delta_{tr}H^\circ$ энергии ион-дипольного взаимодействия молекулы DMSO (наряду с образованием Н-связей) с заряженной карбоксильной группой пептидов через мостик $O=S^+ \dots O-C^-$, возможность образования которого обоснована в работе [11].

Большая эндотермичность $\Delta_{tr}H^\circ$ наблюдаемая для DMF по сравнению с DMSO видимо связана с большим эффектом гидрофобной гидратации, проявляемым DMF [12], и большей электронодонорной способностью DMSO, которая способствует образованию Н-связей с молекулами пептида. Усиление сольватации DL- α -AlaGly и DL- α -Ala-DL- α -Ala при растворении в растворе H_2O –AN может быть связано с наименьшими затратами на дегидратацию молекул AN, поскольку энергии его межмолекулярных связей с H_2O наименьшие из рассмотренного набора растворителей. Кроме того, электроноакцепторные свойства смеси H_2O –AN, как показано в [13], ослабляются с ростом концентрации последнего.

Для обоих пептидов характерен рост эндотермичности растворения относительно аминокис-

лот (глицина и DL- α -аланина [14–16]), что вызвано усилением как гидрофильных свойств пептидов (наличие пептидной группы $O=C-N-H$), так и гидрофобных (дополнительные CH_2 - и CH_3 -группы).

Наиболее существенные изменения в межчастичных взаимодействиях пептид–смешанный растворитель происходят в диапазоне концентраций органического компонента $0 < x_2 < 0.15$. Оценить их можно по энтальпийным коэффициентам парных взаимодействий (h_{xy}), рассчитанных на основании теории МакМиллана–Майера [17]. Для этого зависимости $\Delta_{sol}H^\circ = f(m_p)$ изученных пептидов были аппроксимированы полиномом третьей степени:

$$\Delta_{sol}H^\circ = a_0 + a_1 m_p + a_2 m_p^2 + a_3 m_p^3, \quad (1)$$

где m_p – моляльная концентрация спирта, a_0, a_1, a_2, a_3 – коэффициенты аппроксимации, рассчитываемые методом наименьших квадратов.

Коэффициент корреляции (R) при аппроксимации находился в пределах $0.962 < R < 0.994$, коэффициент Стьюдента (SD) изменялся в диапазоне $0.342 < SD < 0.543$. Для расчета h_{xy} был использован коэффициент a_1 , который связан с парными взаимодействиями соотношением $h_{xy} = a_1/2$ [18]. Полученные значения представлены в табл. 2.

Все коэффициенты имеют положительные значения и увеличиваются в ряду $AN < 1,4-DO < DMSO < DMF < AC$. Это означает, что эффекты дегидратации растворенных веществ доминируют над эффектами взаимодействия между гидратированными молекулами DL- α -AlaGly (DL- α -

Ala-DL- α -Ala) и гидратированными молекулами органических растворителей. Отметим, что аналогично изменяется энергия межчастичных взаимодействий в том же ряду органических растворителей в случае глицина и DL- α -Ala (рис. 3). Однако по сравнению с ними DL- α -AlaGly и DL- α -Ala-DL- α -Ala гидратированы сильнее (что можно объяснить наличием в их молекулах гидрофильных пептидных групп O=C-N-H). Замена в пептиде глицинового остатка на аланиновый вызывает такое же увеличение h_{xy} , как при переходе от Gly к DL- α -Ala в одних и тех же водно-органических смесях. Зависимости $h_{xy}(\text{Gly}) = fh_{xy}(\text{DL-}\alpha\text{-Ala})$ и $h_{xy}(\text{DL-}\alpha\text{-AlaGly}) = fh_{xy}(\text{DL-}\alpha\text{-Ala-DL-}\alpha\text{-Ala})$ практически параллельны (рис. 3).

Поскольку нами проведена оценка влияния физико-химических свойств органических растворителей на межчастичные взаимодействия с глицином [15] и DL- α -аланином [19], в различных водно-органических смесях, с использованием модифицированного линейного уравнения Камлета-Тафта [20, 21], то представляет интерес в оценке влияния различных свойств растворителей на прямые взаимодействия пептид-органический растворитель:

$$h_{xy} = A_0 + A_1(\delta_1^2/1000)(V_2/100) + A_2(\pi_1^* \pi_2^*) + A_3(\alpha_1 \beta_2) + A_4(\beta_1 \alpha_2), \quad (2)$$

где параметры π_1^* , π_2^* характеризуют полярность и поляризуемость H₂O и органического растворителя соответственно; параметры α_1 , α_2 являются мерой кислотности растворителей; параметры β_1 , β_2 служат мерой основности растворителей; параметры $\delta_1^2/1000$ и $V_2/100$ отражают вклад H₂O и растворителя в процесс образования полостей (оба параметра уменьшены в 1000 и 100 раз, чтобы упростить оценку относительных вкладов различных параметров в h_{xy} ; δ^2 – параметр растворимости по Гильдебранду; V_2 – молярный объем органического растворителя, равный отношению его молекулярной массы к плотности. При расчете по уравнению (2) использовались не только значения h_{xy} из табл. 2, но и значения h_{xy} полученные нами для смесей H₂O-EtOH, H₂O-PrOH, H₂O-*i*-PrOH [22]. Параметры растворителей, необходимые для расчетов, представлены в табл. 3. В результате расчетов получены уравнения для DL- α -AlaGly и DL- α -Ala-DL- α -Ala:

$$h_{xy} = 655.03 - 70.22(\delta_1^2/1000)(V_2/100) - 1087.06(\pi_1^* \pi_2^*) + 1520.24(\alpha_1 \beta_2) - 243.19(\beta_1 \alpha_2), \quad (3)$$

$$R = 0.95, \quad N = 7,$$

$$h_{xy} = 1163.95 - 247.74(\delta_1^2/1000)(V_2/100) -$$

Таблица 2. Энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий h_{xy} (Дж кг/моль²) аминокислот и пептидов с органическими растворителями в водных растворах при 298.15 К

Вещество	AN	1,4-DO	AC	DMF	DMSO
Gly [15]	-44	122	474	365	249
DL- α -Ala [19]	-40	208	498	440	365
DL- α -AlaGly	120	413	805	691	558
DL- α -Ala-DL- α -Ala	505	709	1088	729	881

Таблица 3. Параметры органических растворителей [19]

№	Растворитель	V_2 , см ³	π^*	α	β
I	AN	52.44	0.75	0.19	0.31
II	1,4-DO	85.22	0.55	0.00	0.37
III	AC	73.44	0.71	0.08	0.48
IV	DMSO	70.94	1.00	0.00	0.76
V	DMF	77.38	0.88	0.00	0.69
VI	EtOH	58.37	0.54	0.83	0.77
VII	PrOH	74.71	0.52	0.78	0.82
VIII	<i>i</i> -PrOH	76.55	0.48	0.76	0.95
IX	H ₂ O	-	1.09	1.17	0.18

$$- 1309.96(\pi_1^* \pi_2^*) + 1744.86(\alpha_1 \beta_2) - 440.26(\beta_1 \alpha_2), \quad (4)$$

$$R = 0.95, \quad N = 7.$$

Прежде чем приступить к анализу уравнений (3) и (4), отметим, что для аминокислот (глицина

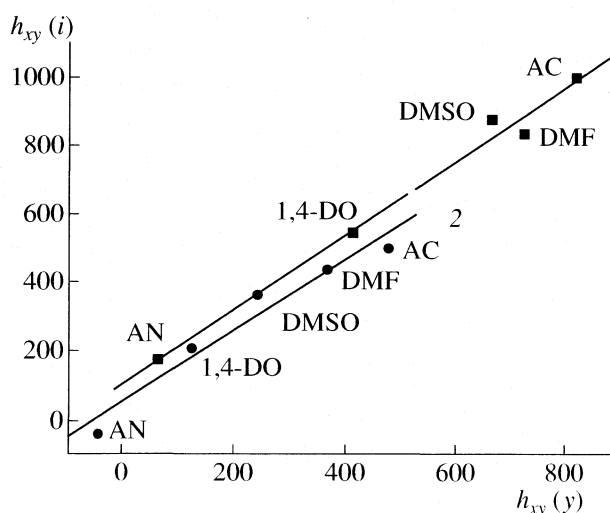


Рис. 3. Взаимосвязь энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий (h_{xy}) аминокислот и пептидов с одноименными органическими растворителями: 1 – DL- α -AlaGly($h_{xy}(i)$)–DL- α -Ala-DL- α -Ala($h_{xy}(y)$), 2 – Gly($h_{xy}(i)$)–DL- α -Ala($h_{xy}(y)$).

и DL- α -аланина [15, 19]), увеличение молярного объема, основности и электрофильности органического растворителя приводит к ослаблению энергии парных взаимодействий аминокислота–органический растворитель. Увеличение полярности и поляризуемости (а для DL- α -аланина и основности) растворителя будет способствовать парным взаимодействиям. Для обеих аминокислот вклад в h_{xy} , обусловленный параметром $\pi_1^* \pi_2^*$ практически одинаков и экзотермичен. Вклады от других параметров растворителей ослабляют прямые взаимодействия молекул DL- α -аланина и глицина с молекулами одноименных органических растворителей в последовательности $\alpha_1 \beta_2 > \delta_1^2 V_2 > \beta_1 \alpha_2$.

При переходе от аминокислот к изученным пептидам (уравнения (3) и (4)) изменились знаки при коэффициентах, характеризующих плотность энергии когезии и молярный объем органического растворителя, а также $(\beta_1 \alpha_2)$. Усиление электрофильности органического растворителя будет способствовать (в отличие от аминокислот) межчастичным взаимодействиям пептид–органический растворитель. Это можно объяснить наличием в молекулах пептидов дополнительного центра специфической сольватации – пептидной группы. Следует отметить, что h_{xy} характеризует энергию парных взаимодействий аминокислота(пептид)–органический растворитель при малых концентрациях последнего в H_2O ($x_2 < 0.1$). Следовательно, сделанные выше выводы справедливы именно для этой области концентраций.

Таким образом, проведенное нами термохимическое исследование позволило установить, что термодинамика процессов растворения, переноса и сольватации DL- α -AlaGly и DL- α -Ala-DL- α -Ala в смесях вода–органический растворитель определяется: энергетикой образования смешанного растворителя; природой и концентрацией органического компонента; числом функциональных групп в молекуле пептида, способных специфически сольватироваться молекулами органического растворителя; наличием в молекуле пептида и органического растворителя гидрофобных CH_3 -групп. Кроме того, переход от аминокислот к простым пептидам, содержащим фрагменты этих аминокислот, не вызывает принципиальных различий в изменении термохимических параметров растворения, переноса и сольватации в одноименных смесях H_2O –органический растворитель в исследованном диапазоне концентраций. Наблюдаемый рост эндотермичности $\Delta_{sol}H^\circ$, $\Delta_{tr}H^\circ$ в рядах: Gly < DL- α -Ala < DL- α -AlaGly < DL- α -Ala-DL- α -Ala и AN < 1,4-DO < DMSO < DMF < AC связан, прежде всего, с соответствующим усилением гидрофобных свойств аминокислот, пептидов и рас-

творителей в указанных рядах. В области малых концентраций органического растворителя в смеси с H_2O , межчастичные взаимодействия пептид–органический растворитель, выраженные через энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий, могут быть описаны четырехпараметровым корреляционным уравнением Камлета–Тафта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баделин В.Г., Смирнов В.И., Межевой И.Н. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1305.
2. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 243 с.
3. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
4. Климова В.А. Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. 208 с.
5. Смирнов В.И., Баделин В.Г. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 803.
6. Смирнов В.И., Баделин В.Г., Межевой И.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2003. Т. 46. Вып. 1. С. 90.
7. Смирнов В.И., Баделин В.Г. // Биофизика. 2004. Т. 49. № 3. С. 395.
8. Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 280.
9. Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2004. Т. 47. Вып. 8. С. 38.
10. Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1981. 264 с.
11. Баделин В.Г., Куликов О.В., Крестов Г.А. // Молекулярная биофизика. 1993. Т. 38. С. 213.
12. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 312 с.
13. Mayer U., Gerger W., Gutmann V. // Monath. Chem. 1977. V. 108. P. 489.
14. Смирнов В.И., Баделин В.Г. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 684.
15. Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2005. Т. 48. Вып. 12. С. 12.
16. Смирнов В.И., Баделин В.Г. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 436
17. McMillan W.G., Mayer J.E. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
18. Piekarski H., Tkaczyk M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1991. V. 87. P. 3661.
19. Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 780.
20. Kamlet M.J., Abbott J.L.M., Abraham M.H., Taft R.W. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 2877.
21. Kamlet M.J., Doherty R.M., Abraham M.H. et al. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 1996.
22. Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г. // Журн. физ. химии. В печати.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.49;543.25;257.1

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА БЕНЗОДИАМИЛОКСИЛЬНЫХ
И ТИАДИАЗОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРАЗИНА В СИСТЕМЕ
H₂L–(K[2.2.2])ОН–ДМСО

© 2007 г. В. Б. Шейнин, Ю. Б. Иванова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

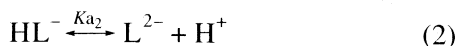
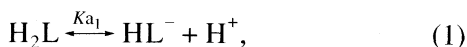
E-mail: vbs@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 07.06.2006 г.

Выполнено сравнительное теоретическое (МР3) и экспериментальное (спектропотенциметрическое) исследование ступенчатых реакций кислотной диссоциации бензодиамилоксильных (X) и тиadiaзольных (Y) производных порфиразина: H₂PA(X)₄, H₂PA(X)₃(Y), H₂PA(X)₂(Y)₂, H₂PA(X)(Y)₃, H₂PA(Y)₄ в системе H₂L–(K[2.2.2])ОН–ДМСО в ряду H₂P (порфин), H₂P(μs-Pr)₄, H₂P(μs-Ph)₄, H(N-Me)P(μs-Ph)₄, H₂TBP (тетрабензопорфин), H₂TBP(μs-Ph)₄, H₂PA (порфиразин), H₂PA(β-Ph)₄, H₂PC (фталоцианин), H₂PC(t-Vt)₄. Для H₂PA и его симметричных производных H₂PA(β-Ph)₄, H₂PC, H₂PC(t-Vt)₄, H₂PC(X)₄, H₂PC(Y)₄ обнаружена линейная корреляция $pK_{a1}^{298} = 0.32622\Delta H_{a1(g)}^{\circ} - 94.62$ ($R = 0.998$). Отклонение коэффициентов пропорциональности в зависимостях вида $pK_{a1}^{298} = bH_{a1(g)}^{\circ} + A$ от теоретического значения $(2.303RT)^{-1}$ объяснено эффектами среды. Выполнено разделение эффектов заместителей в отношении pK_{a1}^{298} на внутренние $\delta(R)_{int}$ и внешние $\delta(R)_{ext}$ (сольватационные) вклады. Для простых (H₂PA, H₂TBP, H₂P(μs-Ph)₄, H₂P(μs-Pr)₄) и сложных (H(N-Me)P(Ph)₄, H₂TBP(μs-Ph)₄, H₂PA(β-Ph)₄, H₂PA(Y)₄, H₂PC, H₂PC(t-Vt)₄, H₂PC(X)₄) производных порфина обнаружены компенсационные зависимости $\delta(R)_{ext} = -0.10911\delta(R)_{int} + 0.13$ и $\delta(R)_{ext} = -0.52969\delta(R)_{int}$ соответственно, характеризующиеся коэффициентами корреляции 0.998.

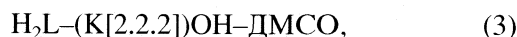
Комплексы металлов с порфиразиновыми лигандами являются синтетическими моделями реакционных центров важнейших “комплексов жизни” порфириновой природы, к числу которых относятся хлорофилл растений и гем крови. Порфиразиновые, сохраняя основные, характерные для всего класса порфиринов свойства – высокую ароматичность и способность к образованию комплексов почти со всеми металлами Периодической системы элементов, отличаются повышенной кислотностью внутрициклических NH-групп. Кислотные свойства порфиразинов могут варьироваться в широких пределах путем замещение периферийных атомов водорода функциональными группами различной природы. Порфиразиновые лиганды со сложной системой заместителей позволяют моделировать реакционные центры биологических систем в сложном белково-липидном окружении.

Работа посвящена сравнительному исследованию реакций

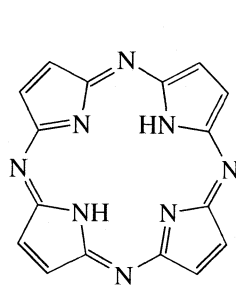


кислотной диссоциации бензодиамилоксильных (X) и тиadiaзольных (Y) производных порфиразина: H₂PA(X)₄, H₂PA(X)₃(Y), H₂PA(X)₂(Y)₂, H₂PA(X)(Y)₃,

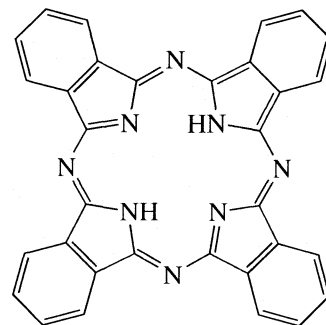
H₂PA(Y)₄ – соединений, периферия которых сформирована из конформационно подвижных алифатических и конформационно жестких ароматических фрагментов, включающих атомы кислорода, азота и серы, в ряду H₂P(порфин), H₂P(μs-Pr)₄, H₂P(μs-Ph)₄, H(N-Me)P(μs-Ph)₄, H₂TBP(тетрабензопорфин), H₂TBP(μs-Ph)₄, H₂PA(порфиразин), H₂PA(Br)₄, H₂PA(β-Ph)₄, H₂PC(фталоцианин), H₂PC(t-Vt) в системах



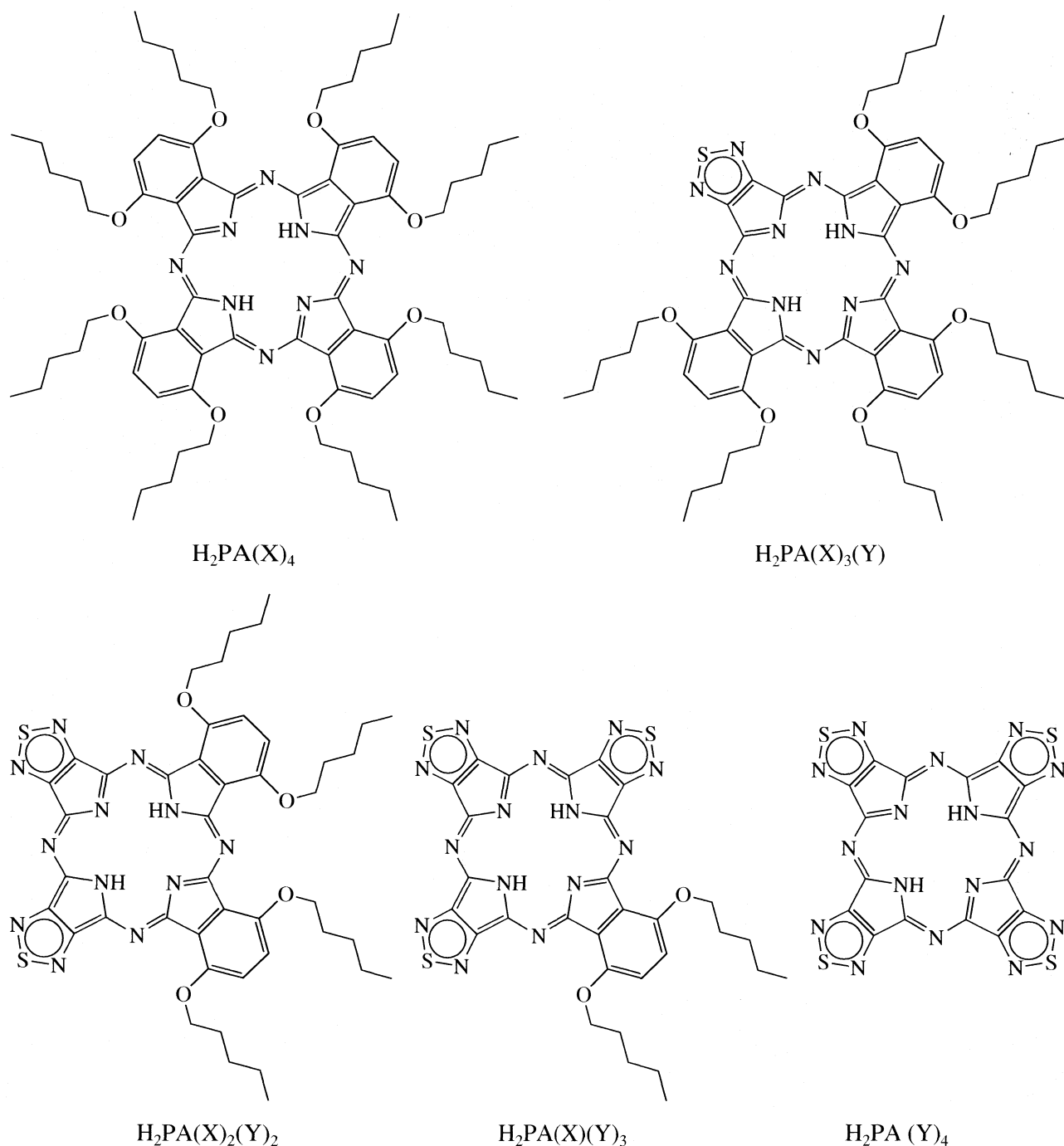
Ниже приведены структурные формулы изученных соединений:



H₂PA (Порфиразин)



H₂PC (Фталоцианин)



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензодиамилоксильные (X) и тиadiaзольные (Y) производные H_2PA : $H_2PA(X)_4$, $H_2PA(X)_3(Y)$, $H_2PA(X)_2(Y)_2$, $H_2PA(X)(Y)_3$ и $H_2PA(Y)_4$, синтезированы и очищены на кафедре органической химии ИГХТУ по методикам, приведенным в [1]. Константы реакций (1), (2) в системах (3), (4) определяли при 298 К спектропотенциметрическим методом. Подробное описание аппаратуры, методика

измерений и процедура обработки экспериментальных данных приведены в работах [2, 3]. Величины $\Delta H_{ai(g)}^\circ$ реакций (1) и (2) вычисляли в соответствии с законом Гесса [4], как алгебраическую разность стандартных значений молярных энтальпий образования $\Delta_f H_{(g)}^\circ$ молекул конечных и исходных продуктов, оптимизированных в рамках метода РМЗ.

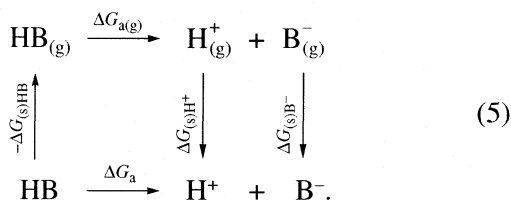
Таблица 1. Параметры реакций (1), (2) в изолированном состоянии и в системах (3), (4) при 298 К

H ₂ P	$\Delta H_{a1(g)}^\circ$	$\Delta H_{a2(g)}^\circ$	pK _{a1}	pK _{a2}
	ккал/моль			
H ₂ P(μs-Pr) ₄	343.90	427.80	23.91 ± 0.02 [5, 6] ₍₄₎	
H ₂ P	342.30	428.30	22.35 ± 0.02 [7] ₍₄₎	
H(N-Me)P(μs-Ph) ₄	341.90		22.07 ± 0.04 [8, 9] ₍₄₎	
H ₂ P(μs-Ph) ₄	339.60	417.20	21.15 ± 0.03 [8, 9] ₍₄₎	
H ₂ TBP	335.66	408.88	18.53 ± 0.05 [7] ₍₄₎	
H ₂ TBP(μs-Ph) ₄	334.67	401.83	18.42 ± 0.05 [5, 6] ₍₄₎	
H ₂ PC(X) ₄	331.19	404.40	13.17 ± 0.04 [3] ₍₃₎	13.17 ± 0.04 ₍₃₎
H ₂ PA	325.52	414.50	11.94 ± 0.04 [2] ₍₃₎ , [10] ₍₄₎	13.45 ± 0.08 [2] ₍₃₎ , [10] ₍₄₎
H ₂ PC(<i>t</i> -Bt) ₄	323.60	399.80	10.76 ± 0.04 [3] ₍₃₎	12.57 ± 0.04 ₍₃₎
H ₂ PA(β-Ph) ₄	322.73	397.58	10.80 ± 0.04 [3] ₍₃₎	11.49 ± 0.04 [3] ₍₃₎
H ₂ PC	322.47	399.44	10.55 _{(9), (10)}	
H ₂ PA(X) ₃ (Y)	321.82	396.98	8.80 ± 0.04	11.12 ± 0.03
H ₂ PA(X) ₂ (Y) ₂	310.68	389.85	8.31 ± 0.02	10.71 ± 0.02
H ₂ PA(X)(Y) ₃	302.49	380.88	5.82 ± 0.02	6.48 ± 0.02
H ₂ PA(Y) ₄	295.56	368.57	1.75 ± 0.04	1.98 ± 0.06

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования и необходимые для обсуждения литературные данные представлены в табл. 1.

Рассмотрим термодинамический цикл диссоциации одноосновной протонной кислоты HB



Для реакции (5) справедливо соотношение

$$-RT \ln K_a = \Delta G_a = \Delta G_{a(g)} + \Sigma \Delta G_{(s)j} \quad (6)$$

где K_a – значение константы равновесия в растворе, ΣG_a – энергия Гиббса реакции в растворе, ΔG_{a(g)} – энергия Гиббса реакции в газовой фазе, ΣΔG_{(s)j} – энергия переноса химической реакции из газовой фазы в раствор. Величина ΔG_{a(g)} является мерой абсолютной кислотности и определяется исключительно молекулярной структурой HB, в то время как ΣΔG_{(s)j} представляет собой полную характеристику эффектов среды. Величины K_a и ΔH_{a(g)} определяются уравнением

$$pK_a = (2.303RT)^{-1}(\Delta H_{a(g)} - T\Delta S_{a(g)} + \Sigma \Delta G_{(s)j}). \quad (7)$$

В серии изоэнтروпийных реакций величина pK_a представляет собой полилинейную функцию с двумя независимыми параметрами ΔH_{a(g)} и

ΣΔG_{(s)j}, которая формально может быть приведена к виду

$$pK_a = b\Delta H_{a(g)} + A \quad (8)$$

при соблюдении линейности между ΔH_{a(g)} и ΣΔG_{(s)j} [11]

$$pK_{a1} = 0.6093 \Delta H_{a1(g)}^\circ - 185.95; N = 10; R = 0.999. \quad (9)$$

Линейная корреляция (9) обнаружена в системах (3), (4) для H₂P, H₂TBP, H₂PA, H₂PC и их производных с симметричной системой заместителей H₂P(μs-Pr)₄, H₂P(μs-Ph)₄, H(N-Me)P(μs-Ph)₄, H₂TBP(μs-Ph)₄, H₂PA(Br)₄, H₂PA(β-Ph)₄ и H₂PC(*t*-Bt)₄ [4]. Несмотря на существенные различия в строении и размерах этих молекул (их массы лежат в интервале 310–815 углеродных ед.), корреляция (9), построенная по данным табл. 1, выполняется достаточно строго (R = 0.998). Коэффициент пропорциональности между pK_{a1} и ΔH_{a1(g)} близок к теоретическому значению 0.73332, что обусловлено слабыми эффектами среды [12]. В графическом виде зависимость (9) и результаты, полученные для H₂PA(X)₃(Y), H₂PA(X)₂(Y)₂, H₂PA(X)(Y)₃ и H₂PA(Y)₄ представлены на рис. 1. Для H₂PA и его симметричных производных H₂PA(β-Ph)₄, H₂PC, H₂PC(*t*-Bt)₄, H₂PC(X)₄, H₂PC(Y)₄ обнаружена линейная корреляция (10), характеризующаяся коэффициентом R = 0.998 и коэффициентом пропорциональности между pK_{a1} и ΔH_{a1(g)} равным 0.32622

$$pK_{a1} = 0.32622 \Delta H_{a1(g)}^\circ - 94.62. \quad (10)$$

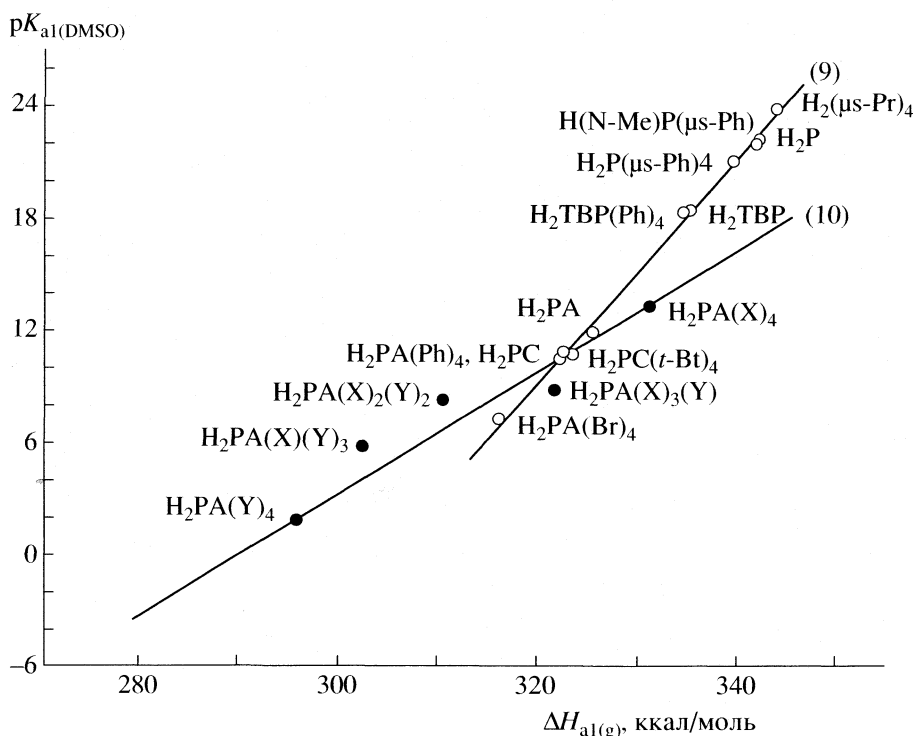


Рис. 1. Корреляционные зависимости (9) и (10) для реакций (1) в системах (3), (4) для порфиринов различного строения.

Отклонение коэффициента пропорциональности в уравнениях (9) и (10) от теоретического значения 0.73332 отражает величину и знак вклада $\Sigma\Delta G_{(s)j}$. Несимметричные соединения $H_2PC(X)(Y)_3$ и $H_2PC(X)_2(Y)_2$ оказываются менее, а $H_2PC(X)_3(Y)$ более кислым, чем предсказывает зависимость (10). Совместное решение уравнений (9) и (10) позволяет определить координаты изопараметрической точки (322.54, 10.60), которая расположена на пересечении двух графиков вблизи H_2PC , принадлежащего обоим зависимостям.

Эффекты заместителей

Для количественной интерпретации эффектов заместителей в отношении реакции (1) запишем уравнение для некоторого реперного соединения $HВ^*$, отличающегося от $HВ$ отсутствием некоторого заместителя R_i

$$pK_a^* = 0.73332(\Delta H_{a(g)}^* - T\Delta S_{a(g)}^* + \Sigma\Delta G_{(s)j}^*), \quad (11)$$

$$pK_a = pK_a^* + 0.73332(\Delta\Delta H_{a(g)} + \Delta\Sigma\Delta G_{(s)j}). \quad (12)$$

Вычитая (11) из (7), и принимая $\Delta\Delta S_{(g)} = 0$ [13], приходим к уравнению (12), которое показывает, что эффект заместителя в отношении pK_a растворной реакции представляет собой алгебраическую сумму структурно-молекулярной составляющей $0.73332\Delta\Delta H_{a(g)}$ (внутренний вклад [14]) и сольватационной составляющей $0.73332\Delta\Sigma\Delta G_{(s)j}$

(внешний вклад [14]). Внутренние и внешние вклады индивидуальных заместителей в молекулах порфиринов, выраженные в терминах pK_{a1} через соответствующие инкременты $\delta(R_i)_{int}$ (13) и $\delta(R_i)_{ext}$ (14), приведены в табл. 2

$$\delta(R_i)_{int} = (0.73332\Delta\Delta H_{a(g)})/n, \quad (13)$$

$$\delta(R_i)_{ext} = (pK_a - pK_a^* - 0.73332\Delta\Delta H_{a(g)})/n, \quad (14)$$

где n – количество одноименных заместителей.

В общем случае (исключение составил $H_2P(\mu s-Pr)_4$) внешний вклад противоположен внутреннему вкладу по знаку, но не превышает его по абсолютной величине. Инкременты вкладов индивидуальных заместителей образуют две линейные зависимости (15) и (16), показанные на рис. 2

$$\delta(R_i)_{ext} = -0.10911\delta(R_i)_{int} + 0.13; \quad R = 0.998, \quad (15)$$

$$\delta(R_i)_{ext} = -0.52969\delta(R_i)_{int}; \quad R = 0.998. \quad (16)$$

Согласно расчетам, выполненным для изолированных молекул, порфириновый макроцикл (МЦ) в составе H_2P , $H_2P(\mu s-Pr)_4$, $H_2P(\mu s-Ph)_4$, H_2TBP , $H_2TBP(\mu s-Ph)_4$, H_2PA , $H_2PA(\beta-Br)_4$, $H_2PA(\beta-Ph)_4$, $H_2PA(X)_3(Y)$, $H_2PA(X)_2(Y)_2$, $H_2PA(X)(Y)_3$, H_2PC , $H_2PA(Y)_4$, $H_2PC(t-Bt)$, (и их ионов) сохраняет плоское строение. Зависимость (15) образована заместителями в простых производных порфина с однородной системой замещения: H_2PA , H_2TBP , $H_2P(\mu s-Ph)_4$, $H_2P(\mu s-Pr)_4$ – молекулы, которых включают только одинаковые радикалы и фраг-

Таблица 2. Инкременты заместителей, выраженные в единицах pK_{a1} реакции (1) в системах (3), (4)

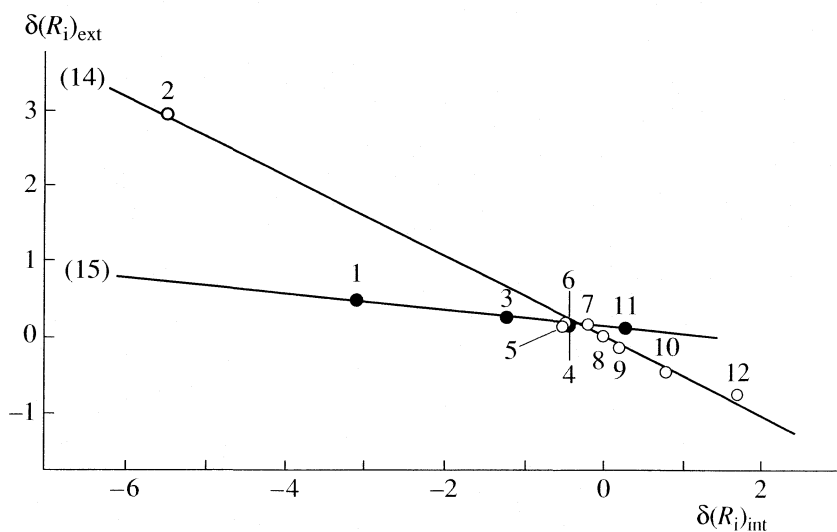
№	H_2L	H_2L^*	R_i	$\delta(R_i)_{int}$	$\delta(R_i)_{ext}$	$\delta(R_i)_{int} + \delta(R_i)_{ext}$
1	H_2PA	H_2P	(=N-)	-3.08	0.47	-2.60
2	$H_2PA(Y)_4$	H_2PA	$\beta, \beta'-(=NSN=)$	-5.49	2.95	-2.55
3	H_2TBP	H_2P	$\beta, \beta'-(C_4H_4)$	-1.22	0.26	-0.96
4	$H_2P(\mu s-Ph)_4$	H_2P	$\mu s-(C_6H_5)$	-0.49	0.19	-0.30
5	H_2PC	H_2PA	$\beta, \beta'-(C_4H_4)$	-0.56	0.21	-0.35
6	$H_2PA(\beta-Ph)_4$	H_2PA	$\beta-(C_6H_5)$	-0.51	0.23	-0.29
7	$H_2TBP(\mu s-Ph)_4$	H_2TBP	$\mu s-(C_6H_5)$	-0.18	0.15	-0.03
8	H_2P	H_2P	(H)	0	0	0
9	$H_2PC(t-Bt)_4$	H_2PC	(<i>t</i> -Bt)	0.21	-0.15	0.05
10	$H_2PC(X)_4$	H_2PC	(OC_5H_{11})	0.80	-0.47	0.33
11	$H_2P(\mu s-Pr)_4$	H_2P	$\mu s-(C_3H_7)$	0.29	0.10	0.39
12	$H(N-Me)P(Ph)_4$	$H_2P(\mu s-Ph)_4$	N-(CH_3)	1.69	-0.77	0.92

менты. По причине стерических затруднений, свободное вращение фенильных фрагментов относительно плоскости МЦ ограничено торсионными углами от 60° до 120° . В этой серии усредненный внешний вклад заместителей в значение pK_{a1} составляет $\sim 10\%$ от внутреннего. Зависимость (15) не проходит через нулевую точку (H_2P), в результате чего внешний вклад пропильных заместителей в составе $H_2P(\mu s-Pr)_4$ усиливает внутренний, так как знаки $\delta(R_i)_{int}$ и $\delta(R_i)_{ext}$ в этом случае совпадают.

Зависимость (16) образована заместителями в сложных производных порфина: $H(N-Me)P(Ph)_4$, $H_2TBP(\mu s-Ph)_4$, $H_2PA(\beta-Ph)_4$, $H_2PA(Y)_4$, H_2PC , $H_2PC(t-Bt)_4$, $H_2PC(X)_4$ – молекулы, которых включают двойную и тройную комбинацию разнородных заместителей – углеводородные радикалы и

гетероатомные группировки, включающие N, O и S. В молекуле $H(N-Me)P(Ph)_4$ планарность МЦ нарушена. В $H_2TBP(\mu s-Ph)_4$ и $H_2PA(\beta-Ph)_4$ торсионные углы между плоскостью МЦ и фенильными фрагментами составляют соответственно 90° и 180° . В этой серии эффекты среды уменьшают внутренний вклад заместителей в среднем наполовину. Зависимость (16) проходит через нулевую точку, что исключает возможность совпадения $\delta(R_i)_{int}$ и $\delta(R_i)_{ext}$ по знаку.

В результате проведенных исследований установлено, что сольватация оказывает влияние на величину эффекта заместителя и может быть использована в качестве средства управления этим параметром. В среде ДМСО сольватация уменьшает эффекты заместителей порфириновых лигандов и тем самым нивелирует их кислотность.

**Рис. 2.** Зависимости между $\delta(R_i)_{int}$ и $\delta(R_i)_{ext}$ заместителей в реакции (1) в системах (3), (4). Нумерация точек соответствует табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Donzello M.P., Ercolani C., Gabercorn A.A. et al.* // Chem. Eur. J. 2003. V. 9. № 17. P. 4009.
2. *Шейнин В.Б., Березин Б.Д., Хелевина О.Г. и др.* // Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. Вып. 7. С. 1571.
3. *Шейнин В.Б., Иванова Ю.Б.* // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 7. С. 1187.
4. *Пашин И.В., Шейнин В.Б., Березин Б.Д.* // Изв. вузов. Сер. химия и хим. технологии. 2000. Т. 43. Вып. 4. С. 125.
5. *Шейнин В.Б., Андрианов В.Г., Березин Б.Д.* // II Всесоюзное совещание по проблемам сольватации и комплексообразования в растворах. Иваново, 1981. С. 233.
6. *Шейнин В.Б., Коптелова О.В., Андрианов В.Г., Березин Б.Д.* // Всесоюзная научная конференция по кислотно-основным равновесиям и сольватации в неводных средах. Харьков, 1987. С. 70.
7. *Шейнин В.Б., Андрианов В.Г., Королева Т.А., Березин Б.Д.* // Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. № 7. С. 1564.
8. *Шейнин В.Б., Андрианов В.Г., Березин Б.Д.* // Там же. 1984. Т. 20. № 10. С. 2192.
9. *Шейнин В.Б., Андрианов В.Г., Березин Б.Д.* // Там же. 1984. Т. 20. № 10. С. 2224.
10. *Шейнин В.Б., Иванова Ю.Б., Чижова Н.В.* // Там же. 2004. Т. 49. № 1. С. 1.
11. *Пальм В. А.* Основы количественной теории органических реакций. Изд. 2-е, пер. и доп. Л.: Химия, 1977. 360 с.
12. *Martin D., Hauthal H.C.* Dimethylsulfoxid. Berlin: Akademie-Verlag, 1971. 494 p.
13. *Гордон Дж.* Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
МИЦЕЛЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА
ГЕКСАДЕЦИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ С ДОБАВКАМИ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ**

© 2007 г. А. А. Ванин, Е. М. Пиотровская, Н. А. Смирнова

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет

E-mail: elena@nonel.pu.ru

Поступила в редакцию 11.07.2006 г.

Выполнено молекулярно-динамическое моделирование сферической и цилиндрической мицелл хлорида гексадецилтриметиламмония в водных растворах, содержащих добавки изопропанола, ацетона и бензоата натрия. Получены профили локальной плотности частиц (атомов, атомных группировок, ионов) в зависимости от расстояния до центра мицеллы. Определены стационарные размеры агрегатов, оценена площадь поверхности мицеллы, приходящаяся на полярную голову по-верхностно-активного вещества.

Влияние добавок низкомолекулярных веществ на мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) – предмет интенсивных исследований, которые в значительной степени стимулируются прикладными задачами. Действительно, введение добавок дает большие возможности для изменения свойств растворов ПАВ в требуемом направлении, что широко используют при производстве косметических и моющих средств, препаратов бытовой химии, пищевых продуктов, в нефте- и газодобывающей промышленности и т.п. [1–3]. Особый интерес вызывают системы, в которых смешение сопровождается синергетическими эффектами, проявляющимися, в частности, в значительном понижении критической концентрации мицеллообразования, росте агрегатов, увеличении вязкости и т.д.

В последние десятилетия в исследованиях процессов агрегации и структуры мицелл все большую роль играет компьютерное моделирование методами Монте-Карло или молекулярной динамики [4, 5]. При этом подавляющая часть работ посвящена изучению сферических агрегатов и бислоев в растворах индивидуальных ПАВ: анионных (додецилсульфата натрия [6–9], октаноата натрия [10–14]), катионных ПАВ (хлорида *n*-нонилтриметиламмония [15], хлорида *n*-децилтриметиламмония [16], хлорида эруцил-*бис*(2-гидроксиэтил)-метиламмония [17]) а также лизофосфатидилэтаноламина [18], додецилфосфохолина [19, 20] и октилгликозида [21, 22]. В перечисленных работах приводятся данные о структуре агрегатов (их размер; площадь поверхности мицеллярной короны; профили локальной плотности частиц, образующих мицеллу) и динамических

свойствах (флуктуация формы; диффузия молекул ПАВ и различных ее частей).

В настоящей работе представлены результаты молекулярно-динамического моделирования сферической и цилиндрической мицелл хлорида гексадецилтриметиламмония (СТАС) в воде и в водном растворе, содержащем индивидуальные или смешанные (двухкомпонентные) добавки бензоата натрия, изопропанола, ацетона. Мицеллярные растворы бромид гексадецилтриметиламмония (СТАВ) с добавками изопропанола и бензоата натрия были ранее изучены экспериментально [23]. Измерения вязкости показали, что присутствие бензоата натрия в водном растворе СТАВ благоприятствует переходу сферических агрегатов в цилиндрические и снижает величину второй критической концентрации мицеллообразования (ККМ2). Этот эффект можно связать с проникновением бензоат-анионов в корону мицеллы, которое подтверждается измерениями спектров ЯМР. Благодаря адсорбции анионов уменьшается электростатическое отталкивание между положительно заряженными полярными группами ПАВ, так что корона стягивается. В соответствии с условиями упаковки [24] уменьшение эффективной площади поверхности на одну полярную головку ПАВ в мицелле способствует переходу от сферических мицелл к цилиндрическим, т.е. приводит к уменьшению ККМ2. Найдено, что в отличие от бензоата натрия изопропанол, будучи добавлен к водному раствору СТАВ, несколько увеличивает ККМ2. В случае же смешанной добавки бензоат натрия + изопропанол ККМ2 значительно меньше, чем в системах с индивидуальными добавками, т.е. обнаруживается синергетический эффект.

Молекулярно-динамические расчеты, выполненные в настоящей работе, направлены на получение дополнительной информации, которая способствовала бы пониманию обнаруженных в эксперименте эффектов. Основная задача состояла в исследовании структуры мицеллярной короны в системах с добавками. В наших расчетах мы заменили СТАВ на СТАС (по причине отсутствия параметров для гидратированного бромид-иона в использованном нами силовом поле), что, однако, не должно существенным образом сказаться на изучаемых эффектах. Помимо изопропанола, в качестве органической добавки рассматривался также ацетон, который имеет близкую молекулярную архитектуру, но, в отличие от спирта, не содержит протонов, способных вступать в водородную связь. Сопоставление результатов для систем с добавкой ацетона или изопропанола позволяет судить о влиянии водородных связей на структуру образующихся смешанных мицелл.

Предполагалось, что молекулы ПАВ и соли в растворе полностью диссоциируют на ионы. Взаимодействия всех присутствующих в системе частиц описывались с помощью объединенно-атомных потенциалов, параметры которых были взяты из силового поля *ffgmx* (из программного продукта GROMACS) и из предложенного Тилеманном силового поля для липидов [25]. Потенциальная энергия системы содержала вклады как от межмолекулярных, так и от внутримолекулярных взаимодействий. Внутримолекулярные взаимодействия были представлены следующими членами составляющими:

$$\epsilon_{\text{intra}} = \epsilon_{\text{stretch}} + \epsilon_{\text{bend}} + \epsilon_{\text{torsion}} + \epsilon_{\text{rigid}}. \quad (1)$$

Явные формы для каждого члена выражения (1) записаны ниже. Энергия растяжения валентной связи:

$$\epsilon_{\text{stretch}} = \sum_i k_i^b (b_i - b_{0i})^2, \quad (2)$$

где k_i^b и b_{0i} – силовая константа и равновесная длина i -ой связи, а b_i – текущее значение длины связи. Увеличение потенциальной энергии, связанное с изменением i -го валентного угла, дается формулой:

$$\epsilon_{\text{bend}} = \sum_i k_i^\theta (\theta_i - \theta_{0i})^2, \quad (3)$$

где k_i^θ и θ_{0i} – силовая константа и равновесное значение i -го угла, а θ_i – текущее значение угла. Торсионный вклад в потенциальную энергию представлен в виде

$$\epsilon_{\text{torsion}} = \sum_i k_i^\phi (1 + \cos(n\phi_i)), \quad (4)$$

где k_i^ϕ – силовая константа, ϕ_i – текущее значение i -го торсионного (двухгранного) угла. Член ϵ_{rigid} задает жесткость в пространственном расположении заместителей вокруг атомов и необходим для фиксации плоской конфигурации бензольного кольца или ориентации заместителей при тетраэдрически координированных атомах.

Выражение для межмолекулярных взаимодействий представляет собой сумму двух вкладов – вандерваальсовского (VdW) и кулоновского (coulombic):

$$\epsilon_{\text{inter}} = \sum_{i,j} \epsilon_{ij}^{\text{VdW}} + \sum_{k,l} \epsilon_{kl}^{\text{coulombic}}, \quad (5)$$

суммирование производится по всем парам атомов (или атомных группировок), принадлежащих различным молекулам либо расположенных в одной и той же молекуле не менее чем через четыре химические связи друг от друга. В первой сумме в (5) используется потенциал Леннард-Джонса, частичные заряды на атомах, необходимые для вычисления второй суммы, были взяты из силового поля *ffgmx*. Для описания молекул воды выбрана модель SPC [26]. Краткая информация об изученных системах представлена в табл. 1 и 2. Выбранные концентрации компонентов (концентрация СТАС 0.36 мол. % в системе со сферической мицеллой и 1.2 мол. % в системе с цилиндрической) соответствуют исследованным в реальном эксперименте [23].

Молекулярно-динамическое моделирование проведено для систем, находящихся при постоянных температуре 300 К и давлении 1 бар (10^5 Па). Расчеты выполнены с помощью программного продукта GROMACS [27, 28]. С целью уменьшения влияния поверхностных эффектов при изучении конечных систем на ячейки были наложены трехмерные периодические граничные условия. Средние размеры ячеек моделирования на конечном стационарном участке траектории указаны в табл. 2. Для систем, содержащих сферические агрегаты, использовали изотропный баростат Берендсена, а для цилиндрических – полуизотропный (что позволило независимо варьировать радиус цилиндрического агрегата и его длину) [29]. Для решения системы дифференциальных уравнений движения применяли метод, предложенный в работе [30], шаг интегрирования составил 2 фс (2×10^{-15} с), постоянство длин связей обеспечивалось алгоритмами SHAKE [31] или SETTLE [32]. Энергию взаимодействия частиц, расположенных на расстоянии >1 нм, принимали равной нулю, а вклад от дальнедействующих электростатических взаимодействий учитывали с помощью PME метода (particle-mesh Ewald method) [33, 34].

Построение исходных конфигураций мицелл заданной формы является нетривиальной зада-

Таблица 1. Состав изученных систем

Система (форма агрегата)	Число частиц в основной ячейке моделирования					
	Surf ⁺	Benz ⁻	<i>i</i> -PrOH/ Me ₂ CO	H ₂ O	Cl ⁻	Na ⁺
СТАС (цил.)	320	–	–	26973	320	–
СТАС – BenzNa (цил.)	320	500	–	22691	320	500
СТАС – <i>i</i> -PrOH (цил.)	320	–	518	26668	320	–
СТАС – Me ₂ CO (цил.)	320	–	518	26607	320	–
СТАС – BenzNa – <i>i</i> -PrOH (цил.)	640	562	518	47670	640	562
СТАС – BenzNa – Me ₂ CO (цил.)	640	562	518	47750	640	562
СТАС (сф.)	90	–	–	25036	90	–
СТАС – BenzNa – <i>i</i> -PrOH (сф.)	90	201	201	22752	90	201

Обозначения: Surf⁺ – катион гексадецилтриметиламмония, Benz⁻ – анион бензоата.

Таблица 2. Геометрические параметры основной ячейки моделирования (в стационарном состоянии)

Система	L_x	L_y	L_z	l	R	a
СТАС (цил.)	6.59	6.59	23.64	27.2	1.63	75.7
СТАС – BenzNa (цил.)	8.43	8.43	13.50	14.7	2.18	57.8
СТАС – <i>i</i> -PrOH (цил.)	6.77	6.77	23.46	27.7	1.80	82.9
СТАС – Me ₂ CO (цил.)	6.97	6.97	22.08	26.6	1.89	81.9
СТАС – BenzNa – <i>i</i> -PrOH (цил.)	8.61	8.61	26.86*	30.2*	2.06	54.3
СТАС – BenzNa – Me ₂ CO (цил.)	9.15	9.15	23.73*	26.4*	2.04	47.5
СТАС (сф.)	9.40	9.40	9.40		2.39	79.8
СТАС – BenzNa – <i>i</i> -PrOH (сф.)	9.55	9.55	9.55		2.39	79.8

Обозначения: L_x , L_y и L_z – размер основной ячейки в трех взаимно перпендикулярных направлениях, нм; R – расстояние от центра симметрии агрегата до мицеллярной короны (полярных голов), нм; a – площадь поверхности агрегата, приходящаяся на одну частицу ПАВ, Å²; l – контурная длина цилиндрического агрегата, нм. * В ячейке моделирования число частиц ПАВ увеличено (см. табл. 1).

чей. Исходные конфигурации систем с агрегатами цилиндрической формы приготовлены следующим образом. Вначале создан тонкий диск из восьми молекул ПАВ, ориентированных от центра наружу, так что полярные головки расположены на боковой поверхности диска. Эти диски сложены стопкой друг на друга. Для удаления накладывающихся друг на друга атомов (невыгодных контактов, сконцентрированных на оси цилиндра) минимизирована потенциальная энергия системы. Получившийся агрегат окружен (“смочен”) водой, добавлены противоионы и молекулы добавок, и вновь минимизирована потенциальная энергия.

В ходе молекулярно-динамического расчета с включенным баростатом мы наблюдали значительные изменения размеров основной ячейки моделирования, а также изменения контурной длины агрегата: цилиндрическая мицелла релаксировала из напряженного, растянутого состояния с прямой средней линией (осью цилиндра) в ненапряженное, с изгибами средней линии агрегата (см. рис. 1). Ненапряженные агрегаты анало-

гичной формы получены в [35, 36]). Для ряда систем (СТАС – BenzNa – Me₂CO, СТАС – BenzNa – *i*-PrOH) цилиндрическая форма была нестационарной, и при изменении размеров ячейки (уменьшении контурной длины) переходила в бислой. В больших по объему ячейках ненапряженный червеобразный агрегат неустойчив и распадается на агрегаты меньших размеров (см. рис. 1)¹.

Все изученные системы стабильны (агрегаты не распадались на смесь мономерных частиц) на протяжении времен от 5 до 15 нс. Отсутствие значительных изменений размеров ячейки моделирования, формы мицелл и профилей локальной плотности (см. ниже) рассматривалось нами как

¹ Таким образом, при сохранении объема системы растяжение или сжатие ячейки моделирования способно вызывать изменение формы агрегата ПАВ (сферической, цилиндрической мицелл, бислоя). Подобного рода явления вполне можно ожидать в системах с кристаллическими и жидкокристаллическими фазами (где решающим фактором является соразмерность ячейки моделирования параметрам кристаллической структуры), но не в жидких растворах.

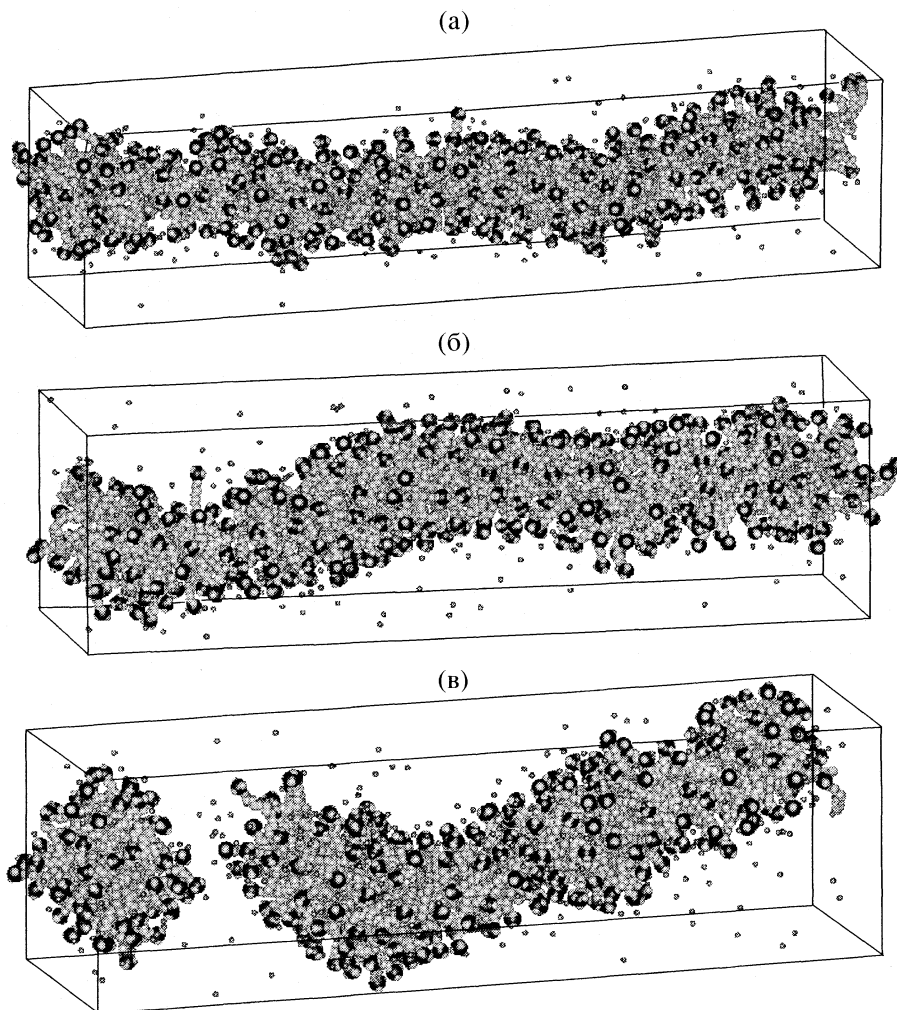


Рис. 1. Мгновенные конфигурации системы СТАС (цил.) в моменты времени 0.5 (а), 2.5 (б) и 3.5 нс (в). Молекулы воды на рисунке не изображены. Для молекул ПАВ: шарики наибольшего диаметра – атомы азота, среднего – метильные и метиленовые группировки, наименьшего – хлорид-анионы.

выход системы на стационарное состояние. Полная и конфигурационная энергии изученных систем достигали стабильного значения значительно раньше, чем структурные характеристики. Следует, однако, иметь в виду, что при расчетах временной интервал, в котором прослеживалось поведение системы, составлял лишь несколько наносекунд, а это далеко не достаточно для достижения термодинамического равновесия в системе “мицелла – водное окружение”. Равновесные форма и размеры агрегатов при заданных условиях моделирования (состав системы, температура) не достигались. Достаточно надежно могли быть получены лишь локальные характеристики структуры агрегата рассматриваемой формы. Изучение этих характеристик и составляло основную задачу проведенного в работе молекулярно-динамического моделирования.

Как показывают картинки мгновенных конфигураций мицелл, агрегаты содержат ряд упоря-

доченных доменов, гидрофобные хвосты ПАВ в пределах этих доменов почти полностью распрямлены, молекулы изопропанола и бензоат-анионы проникают в углеводородное ядро, что согласуется с результатами проведенных ранее исследований методом ЯМР мицеллярных растворов СТАС с добавками [23]. Общие визуальные наблюдения дополнены далее количественными оценками.

Найдено, что в системе без добавок сферическая (в исходном состоянии) мицелла меняет форму и становится похожей на сплюснутый эллипсоид, тогда как в системе со смешанной добавкой агрегат сохраняет свою первоначальную шарообразную форму.

Информация о структуре цилиндрических мицелл может быть передана с помощью профилей локальной плотности. Эти профили рассчитаны для молекул воды, полярных групп и углеродных

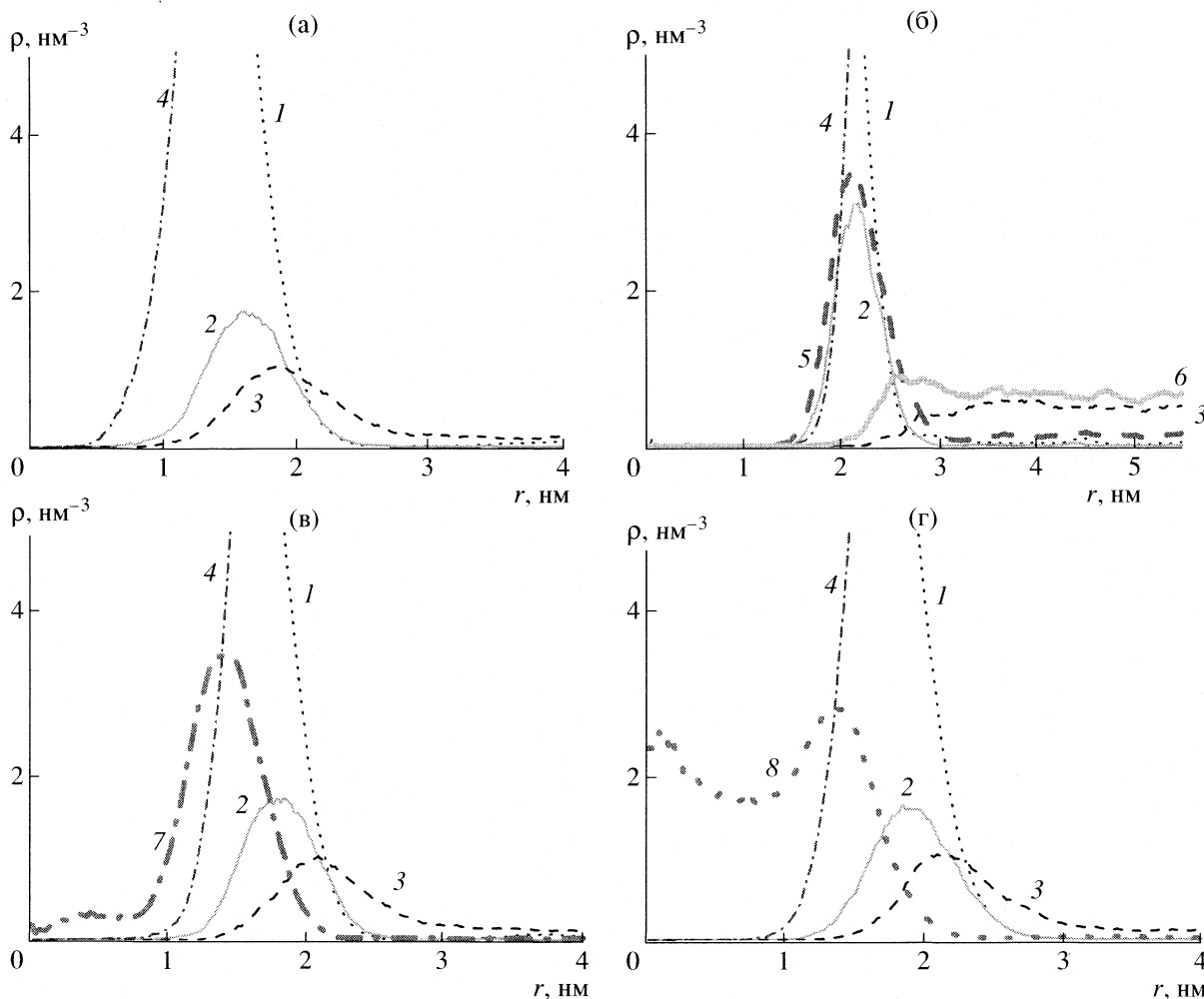


Рис. 2. Профили локальных плотностей для систем с червеобразной мицеллой: СТАС (а); СТАС – БензНа (б); СТАС – *i*-PrOH (в); СТАС – Me₂CO (г); СТАС – БензНа – *i*-PrOH (д); СТАС – БензНа – Me₂CO (е): 1 – атомы углерода гидрофобного хвоста ПАВ, 2 – атом азота полярной головы ПАВ, 3 – хлорид-ион, 4 – атом кислорода в молекуле воды, 5 – атом углерода карбоксильной группы бензоат-аниона, 6 – ион натрия, 7 – вторичный атом углерода в молекуле изопропанола, 8 – атом углерода карбонильной группы в молекуле ацетона.

атомов хвоста ПАВ, бензоат- и хлорид-анионов, катионов натрия и молекул изопропанола (рис. 2).

Для системы СТАС (цил.) (рис. 2а) профили локальной плотности N-HEAD и иона Cl⁻ аналогичны по форме, максимумы на соответствующих кривых располагаются при близких значениях r . Кривая $\rho_{Cl}(r)$ при движении от точки максимума в сторону уменьшения r быстро спадает, тогда как при увеличении r падение более медленное, что свидетельствует о диффузном распределении анионов около мицелл. Добавка в систему бензоата натрия вызывает значительные изменения локальных профилей (рис. 2б, система СТАС – БензНа (цил.)). Мицеллярная корона становится более тонкой (профиль локальной плотности N-HEAD более узкий и более высокий в максимуме), анионы Cl⁻ вытесняются бензоат-анионами, профиль C-RCOO в области короны

аналогичен по форме профилю N-HEAD. Профили плотности ионов Cl⁻ и Na⁺ различаются в объеме раствора, что отражает разницу в концентрациях СТАС и бензоата натрия. В системе с добавкой изопропанола (рис. 2в, система СТАС – *i*-PrOH (цил.)) молекулы спирта проникают в мицеллу более глубоко, чем анионы бензоата, другие профили совпадают с соответствующими профилями для системы без добавок. Очевидно, в силу электронейтральности молекул изопропанола заряд полярной головы ПАВ не сдерживает проникновения молекул спирта в углеводородное ядро мицеллы. В системе со смешанной добавкой (рис. 2д, система СТАС – БензНа – *i*-PrOH (цил.)) бензоат-анионы и молекулы изопропанола концентрируются в мицеллярной короне, по сравнению с максимумом профиля C-RCOO максимум профиля $\rho_{C-iPrOH}$ смещен ближе к центру мицеллы.

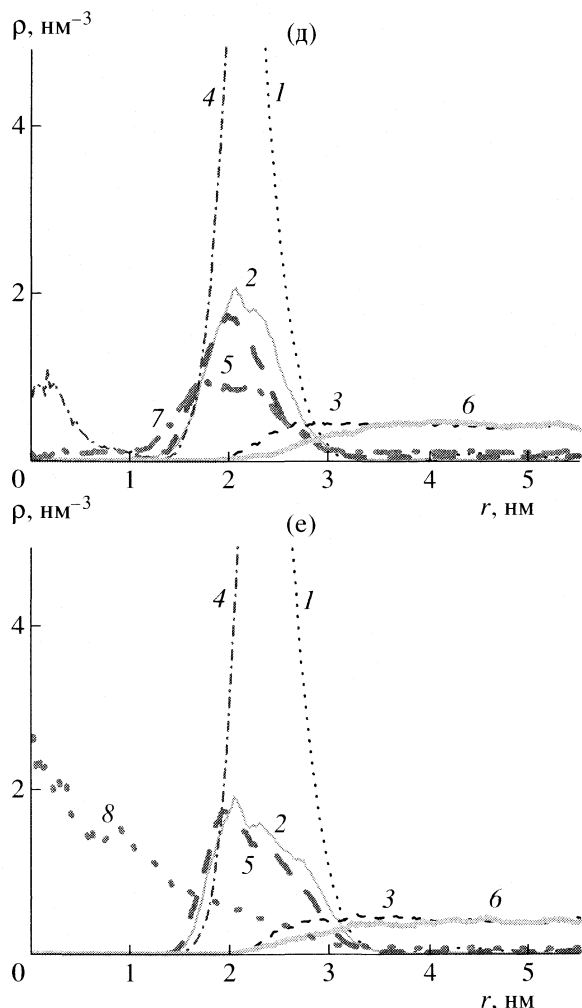


Рис. 2. Окончание.

В системе со смешанной добавкой ацетона и бензоата натрия изначально цилиндрический агрегат сильно сплющивается, в сечении становясь эллиптическим, что находит отражение в уширении профилей локальных плотностей N-HEAD и C-RCOO (рис. 2e). В отличие от молекул спирта, которые концентрируются в мицеллярной короне, молекулы ацетона сольбилизируются углеводородным ядром мицеллы (рис. 2г и е). Различие свидетельствует о том, что на локализацию спиртовой добавки в короне мицеллы существенно влияет образование водородных связей между гидроксильной группой изопропанола (донором протона) и карбоксильной группой ароматической кислоты (акцептор). Молекула ацетона, не являющаяся донором протона, таких связей образовывать не может, что и приводит к проникновению ацетона в ядро мицеллы.

В табл. 2 приведены важнейшие геометрические параметры мицелл, полученные в численном эксперименте. Геометрическое место точек с наибольшей локальной плотностью N-HEAD задает

внешнюю поверхность мицеллярной короны, поэтому радиус мицеллы R определяется как расстояние от центра симметрии агрегата до максимума на профиле локальной плотности N-HEAD. Зная радиус R мицеллы (и длину L_z ячейки в случае цилиндрического агрегата), можно найти величину a – площадь поверхности мицеллы, приходящуюся на одну молекулу ПАВ.

Величина a , найденная для раствора СТАС без добавок, равна 76 \AA^2 и находится в хорошем согласии с величиной площади полярной головы $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, используемой в квазихимической модели агрегации [37]. Значение a для сферической мицеллы больше и равно 80 \AA^2 , что согласуется с условиями упаковки [24]. Для раствора СТАС без добавок $a_s R_s / a_c R_c = 1.55$. Как видно из табл. 2, величина a уменьшается с добавкой бензоата натрия и увеличивается при добавлении изопропанола в водный раствор СТАС. Отметим, что для системы СТАС – *i*-PrOH (цил.) получено большое значение величины $a \approx 76 \text{ \AA}^2$, что подтверждает найденное в эксперименте увеличение ККМ2 и сделанное в связи с этим предположение, что изопропанол сдерживает рост мицеллярных агрегатов.

Полученные в ходе молекулярно-динамического моделирования данные (профили локальной плотности, площади поверхности в расчете на голову) подтверждают сделанные исходя из экспериментальных результатов предположения о локальном расположении добавок: молекулы спирта, образуя водородные связи с бензоат-анионами, облегчают проникновение последних в мицеллы и усиливают их действие.

Молекулярно-динамические расчеты для полноатомных моделей позволяют исследовать процессы продолжительностью несколько наносекунд, происходящие в объеме порядка нескольких тысяч кубических нанометров [4]. Процессы образования и диссоциации мицелл (равновесие между мицеллой и раствором) в настоящее время при полноатомном подходе исследовать невозможно, и для изучения этих явлений обращаются к так называемым грубозернистым моделям [38, 39]. Результаты расчетов систем, аналогичные рассмотренным в настоящей статье, но с использованием грубозернистой модели, будут изложены в нашей следующей статье. Там же будет приведена модель, предложенная для объяснения влияния объема и формы ячейки моделирования на форму стационарного мицеллярного агрегата, и проверка этой модели в молекулярно-динамических расчетах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-33050) и федеральной программы “Ведущие научные школы РФ” (грант НШ-5557.2006.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова Н.А. // Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 138.
2. Yang J. // Cur. Opinion Colloid Interface Sci. 2002. V. 7. P. 276.
3. Maitland G.C. // Cur. Opinion Colloid Interface Sci. 2000. V. 5. P. 301.
4. Shelley J.C., Shelley M.Y. // Cur. Opinion Colloid Interface Sci. 2000. V. 5. P. 101.
5. Rajagopalan R. // Ibid. 2001. V. 6. P. 357.
6. Shelley J., Watanabe K., Klein M.L. // Int. J. Quant. Chem. 1990. V. 38. S17. P. 103.
7. MacKerell A.D. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 1846.
8. Bruce C.D., Berkowitz M.L., Perera L., Forbes M.D.E. // Ibid. B. 2002. V. 106. P. 3788.
9. Rakitin A.R., Pack G.R. // Ibid. B. 2004. V. 108. P. 2712.
10. Jönsson B., Edholm O., Teleman O. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 2259.
11. Watanabe K., Ferrario M., Klein M.L. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 819.
12. Watanabe K., Klein M.L. // Ibid. 1989. V. 93. P. 6897.
13. Shelley J.C., Sprik M., Klein M.L. // Langmuir. 1993. V. 9. P. 916.
14. Kuhn H., Breitzke B., Rehage H. // Colloid Polym. Sci. 1998. V. 276. P. 824.
15. Maillot J.-B., Lachet V., Coveney P.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 5277.
16. Böcker J., Brickmann J., Bopp P. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 712.
17. Maillot J.-B., Lachet V., Coveney P.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 5277.
18. Wendoloski J.J., Kimatian S.J., Schutt C.E., Salemm F.R. // Science. 1989. V. 243. P. 636.
19. Wymore T., Gao X.F., Wong T.C. // J. Molec. Struct. 1999. V. 485–486. P. 195.
20. Tieleman D.P., van der Spoel D., Berendsen H.J.C. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 6380.
21. Bogusz S., Venable R.M., Pastor R.W. // Ibid. B. 2000. V. 104. P. 5462.
22. Bogusz S., Venable R.M., Pastor R.W. // Ibid. B. 2001. V. 105. P. 8312.
23. Selivanova N.S., Selivanov S.I., Pukinsky I.B., Smirnova N.A. // Int. Symposium and Summer School in St. Petersburg: Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter, 1st Meeting “NMR in Heterogeneous Systems”, Saint Petersburg, 12–16 July 2004. Book of Abstracts. 2004. P. 67.
24. Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1976. V. 72. P. 1525.
25. <http://moose.bio.ucalgary.ca/Downloads/files/lipid.itp>.
26. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., Hermans J. // Intermolecular Forces / Ed. by B. Pullman. Dordrecht: Reidel, 1981. P. 331.
27. Lindahl E., Hess B., van der Spoel D. // J. Mol. Mod. 2001. V. 7. P. 306.
28. Berendsen H.J.C., van der Spoel D., van Drunen R. // Comp. Phys. Comm. 1995. V. 91. P. 43.
29. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., DiNola A., Haak J.R. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3684.
30. Hockney R.W., Goel S.P., Eastwood J.W. // J. Comp. Phys. 1974. V. 14. P. 148.
31. Ryckaert J.P., Ciccotti G., Berendsen H.J.C. // J. Comp. Phys. 1977. V. 23. P. 327.
32. Miyamoto S., Kollman P.A. // J. Comp. Chem. 1992. V. 13. P. 952.
33. Darden T., York D., Pedersen L. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089.
34. Essmann U., Perera L., Berkowitz M.L. et al. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 8577.
35. den Otter W.K., Shkulipa S.A., Briels W.J. // Ibid. 2003. V. 119. P. 2363.
36. Briels W.J., Mulder P., den Otter W.K. // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. S3965.
37. Nagarajan R., Ruckenstein E. // Langmuir. 1991. V. 7. P. 2934.
38. Marrink S.J., de Vries A.H., Mark A.E. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 750.
39. Journal of Chemical Theory and Computation. 2006. V. 2. № 2.

ТВЕРДОФАЗНЫЙ ПОЛИМОРФИЗМ В *n*-*n*-ГЕКСИЛОКСИ-
И *n*-*n*-ГЕПТИЛОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТАХ

© 2007 г. Л. А. Носикова*, З. А. Кудряшова*, Л. Д. Исхакова**, А. Ю. Цивадзе***

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

** Российская академия наук, Научный центр волоконной оптики, Москва

*** Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

E-mail: ldisk@fo.gpi.ru

Поступила в редакцию 06.09.2006 г.

Определена растворимость *n*-*n*-гексилокси- и *n*-*n*-гептилоксибензойной кислот в неводных растворителях различной полярности в интервале температур от –20 до 60°C. Методами кристаллизации из растворов, расплава и тепловым ударом получены полиморфные модификации этих кислот. Определены температуры и величины энтальпий фазовых переходов и рентгенометрические характеристики новых полиморфных модификаций.

Для жидких кристаллов, или мезогенов, характерен твердофазный полиморфизм. Поскольку число близких по устойчивости конформаций для них достаточно велико, в этом случае не редкость существование трех–четырёх полиморфных модификаций, кристаллизующихся в низкосимметричных молекулярных решетках [1].

Объектами нашего исследования являлись *n*-*n*-гексил- (I) и *n*-*n*-гептилоксибензойные (II) кислоты, которые обладают нематической, и смектической (II) мезофазами. Сведения о твердофазных полиморфных модификациях этих кислот противоречивы. По данным [2] I претерпевает четыре фазовых перехода (при 58, 71, 87 и 99°C) до превращения в нематическую фазу. Авторам удалось выделить кристаллы двух форм. Кристаллизацией из тетрагидрофурана получена моноклинная форма ($a = 14.689(3) \text{ \AA}$, $b = 4.957(2) \text{ \AA}$, $c = 21.888 \text{ \AA}$, $\beta = 128.68$ град, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$ [2]), а из ледяной уксусной кислоты – триклинная ($a = 33(1) \text{ \AA}$, $b = 14.5(05) \text{ \AA}$, $c = 8.0(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 93$ град, $\beta = 90$ град, $\gamma = 90$ град, пр. гр. $P1$ [3]). Авторы [4] констатировали существование только двух модификаций для I с температурой перехода 66°C. В [5] представлены результаты структурного исследования триклинной модификации с параметрами элементарной ячейки $a = 7.8854(4) \text{ \AA}$, $b = 14.3021(7) \text{ \AA}$, $c = 33.0513(16) \text{ \AA}$, $\alpha = 88.738(1)$ град, $\beta = 85.701(1)$ град, $\gamma = 78.331(1)$ град, пр. гр. $P1$, $Z = 12$. В строении обеих форм элементами кристаллической упаковки являются димеры, образованные замыканием карбоксильных групп через водородную связь [2, 5]. В [6, 7] установлено существование трех модификаций I.

Из литературы известно о существовании нескольких форм II [7–13]. В [14] приведены результаты структурного исследования триклинной мо-

дификации II с параметрами элементарной ячейки $a = 4.739(5) \text{ \AA}$, $b = 8.034(7) \text{ \AA}$, $c = 17.948(18) \text{ \AA}$, $\alpha = 93.78$ град, $\beta = 82.32$ град, $\gamma = 102.19$ град, пр. гр. $\bar{P}1$, $Z = 2$. В базе данных [8] приведена рентгенограмма II, но данные о метрике ячейки отсутствуют. В работах [9–13] различаются как температуры фазовых переходов, так и количество обнаруженных полиморфных модификаций. Авторы [9, 10] не обнаружили твердофазных превращений у II до ее перехода в смектическую фазу. В соответствии с [11, 12, 14] II имеет две модификации. Авторы [13] показывают, что кристаллы II до плавления в смектическую фазу при 96°C претерпевают три перехода при 80, 84 и 92°C.

Цель данной работы – изучение процесса кристаллизации I и II и уточнение данных об их твердофазном полиморфизме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ в настоящей работе использовали *n*-*n*-алкилоксикарбоновые кислоты марки “ч.д.а.”. Для выбора условий очистки кислот и роста кристаллов были изучены политермы растворимости в интервале температур от –25 до +60°C (табл. 1). Для очистки кислот методом перекристаллизации в качестве растворителей использовали этанол и этилацетат, поскольку политермы I и II в этих растворителях имеют достаточно высокий температурный коэффициент, и растворители легко удаляются из массы осадка.

Для получения различных полиморфных модификаций вещества кристаллизовали следующими методами: серия А – изотермическим испарением из растворителей, обладающих различ-

ной степенью полярности, серия Б – медленным охлаждением из расплава и серия В – тепловым ударом из расплава.

Образцы I и II исследовали методами политермической поляризационной микроскопии (ППМ), дифференциального термического анализа (ДТА) [15], дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгенофазового анализа (РФА). ППМ образцов проводили с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 в режиме нагревания вблизи температур фазовых переходов (0.2 К/мин). ДСК образцов проведен с использованием оборудования для термовесового и дифференциально-термического анализа TG-2400 фирмы "Setaram" (масса образца 40 мг, скорость нагрева 5 К/мин).

Рентгенографическое исследование проведено на автоматическом дифрактометре ДРОН-4-13 на CuK_α -излучении. Обработка полученных данных и фазовый анализ проводился с помощью комплекса программ RAPID (Н.Н. Невский). Для расчета теоретической рентгенограммы I по структурным данным использовалась программа POWTOOL (В.А. Ефремов).

Образцы I серии А выделялись в виде сростков из прозрачных иголок в процессе изотермического испарения (рис. 1а). В случае массовой кристаллизации образовывались волокнистые кристаллы с толщиной ~ 5 мкм (рис. 1б) В серии Б получали плотные агломераты из мелких кристаллов.

Рентгенограммы всех кристаллов I серии А, полученных кристаллизацией при $-25\dots+70^\circ\text{C}$, оказались идентичными рентгенограмме моно-

Таблица 1. Растворимость *n*-*n*-гексил- и *n*-*n*-гептилоксибензойной кислот в различных растворителях (мол. %)

Растворитель	-20°C	-10°C	0°C	20°C	40°C	60°C
I						
Этилацетат	0.350	0.488	0.626	2.117	4.930	7.872
Этанол	0.011	0.188	0.367	1.068	3.725	5.062
<i>n</i> -Гексан	0.009	0.014	0.320	0.165	0.310	0.380
Толуол	0.146	0.235	0.324	1.350	6.788	9.723
II						
Этилацетат	0.044	0.182	0.321	0.610	3.043	4.286
Этанол	0.032	0.067	0.166	0.489	2.729	3.875
<i>n</i> -Гексан	0.014	0.016	0.017	0.057	0.253	0.351
Толуол	0.042	0.052	0.093	0.617	2.216	2.983

клинной модификации I, рассчитанной нами по структурным данным [2] (табл. 2). Уточненные параметры их элементарной ячейки: $a = 14.75(2)$ Å, $b = 4.969(6)$ Å, $c = 21.90(3)$ Å, $\beta = 128.9(9)$ град и близки к приведенным в [2]. Кристаллы, полученные в серии Б, представляли собой высокотемпературную модификацию, для которой рентгеновские данные в литературе отсутствуют (рис. 2).

Термический анализ образцов моноклинной модификации (серия А) показал, что кристаллы переходили в высокотемпературную модификацию при $69 \pm 1.0^\circ\text{C}$, плавилась в нематическую фазу при

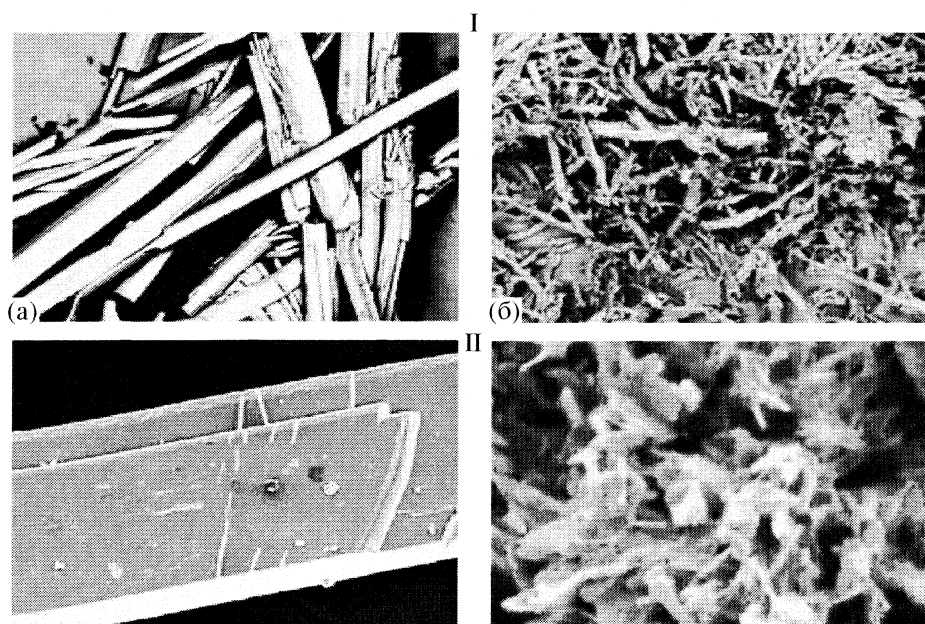


Рис. 1. Кристаллы *n*-*n*-гексил-оксibenзойной (I) и *n*-*n*-гептилоксибензойной (II) кислот. Остальные обозначения см. текст.

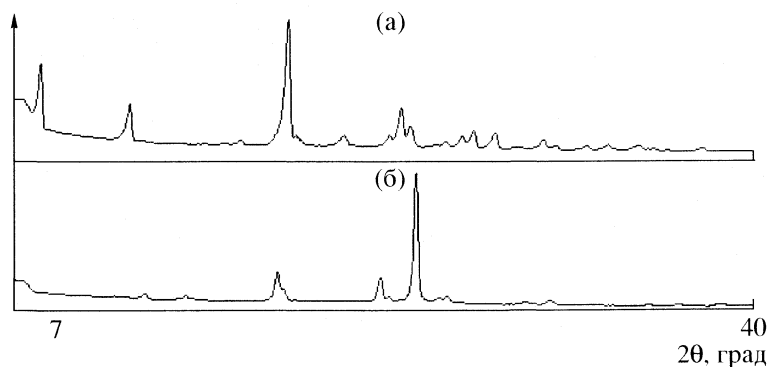
Таблица 2. Результаты индирования образца серии А и сопоставления с данными для моноклинной модификации $C_{13}H_{18}O_3$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	2θ _{эксп} , град	2θ _{выч} , град	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å
Эксперимент								
1	0	-2	69	10.9	8.10	8.15	100	10.8
2	0	-2	30	7.37	11.991	12.010	44	7.33
1	0	-4	4	5.221	16.967	17.053	4	5.21
3	0	-4	100	4.652	19.063	19.091	90	4.628
1	1	0	15	4.566	19.425	19.450	28	4.532
2	1	-2	9	4.120	21.550	21.559	13	4.114
1	1	-3	10	4.099	21.663	21.735	14	4.083
0	1	3	10	3.756	23.668	23.768	18	3.741
1	1	2	33	3.672	24.213	24.304	56	3.656
1	1	-4	17	3.612	24.628	24.784	20	3.593
2	1	1	4	3.399	26.198	26.282	9	3.384
4	0	-6	9	3.309	26.917	26.916	6	3.198
0	1	4	14	3.251	27.414	27.551	25	3.236
1	1	-5	13	3.144	28.367	28.489	21	3.131
2	1	-6	11	2.916	30.642	30.679	11	2.913
4	0	0	3	2.869	31.148	31.130	4	2.866
4	1	-6	3	2.755	32.473	32.478	5	2.744
Расчет по [2]								

$105.9 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (энтальпия 8.41 ± 0.06 кДж/моль) и в изотропную фазу при $153.1 \pm 0.3^\circ\text{C}$ (энтальпия 1.70 ± 0.05 кДж/моль). Указанные температуры близки к опубликованным ранее в [4, 16]. Образцы серии Б плавилась в нематическую фазу без полиморфного перехода при температуре $105.5 \pm 0.4^\circ\text{C}$ (энтальпия 7.34 ± 0.05 кДж/моль). Температура просветления I составила $152.0 \pm 0.4^\circ\text{C}$ (энтальпия 1.54 ± 0.05 кДж/моль). При повторном исследовании образцов, выдержанных при температуре $\sim 22^\circ\text{C}$ в течение месяца, эти данные воспроизводились, что говорит об устойчивости

полученной фазы. Проведенное нами исследование методом ДСК образцов *n*-гексилоксибензойной кислоты, кристаллизованных из толуола при 10°C , показало совпадение с данными [6] значения энтальпии полиморфного перехода при $\sim 70^\circ\text{C}$.

Образцы II серии А в зависимости от условий кристаллизации представляли собой либо длинные призматические кристаллы (растворитель – этанол, гексан, рис. 1а) либо агрегаты из тонких таблитчатых кристаллов (растворитель – этилацетат, рис. 1б). ДТА- и ППМ-анализ *n*-гептилоксибензойной кислоты различных серий пока-

**Рис. 2.** Рентгенограммы образцов *n*-гексилоксибензойной кислоты серии А (а) и Б (б).

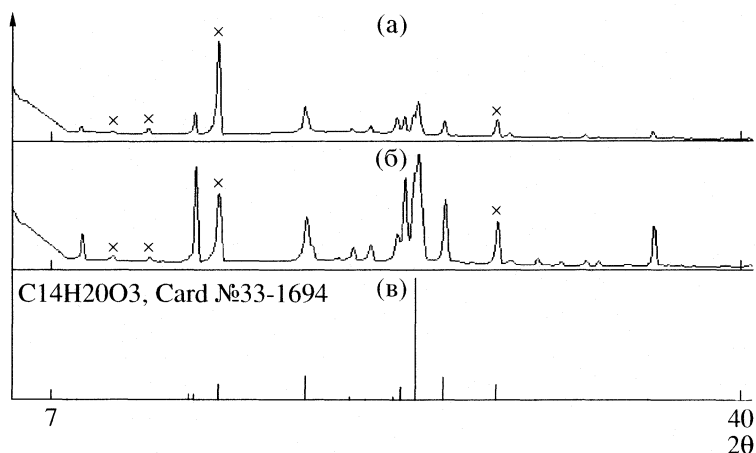


Рис. 3. Рентгенограммы образцов *n-n*-гептилоксибензойной кислоты серии А (а), В (б) и теоретическая рентгенограмма (в), рассчитанная по [8].

зал наличие фазового превращения с температурой перехода $92.5 \pm 0.2^\circ\text{C}$, смектическая фаза образуется при $95.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$, переход в нематическую осуществляется при $100.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; при $146.2 \pm 0.2^\circ\text{C}$ образуется изотропная фаза. Фазовое превращение фиксировалось вне зависимости от термической предыстории исследуемых образцов.

На рентгенограммах всех образцов II проявилось сходство в расположении рефлексов и различие в распределении интенсивностей рефлексов (рис. 3). Большинство рефлексов индцировалось в параметрах триклинной ячейки, уточненные параметры которой $a = 4.738(8) \text{ \AA}$, $b = 8.040(10) \text{ \AA}$, $c = 17.947(14) \text{ \AA}$, $\alpha = 93.8(6) \text{ град}$, $\beta = 82.2(5) \text{ град}$, $\gamma = 102.1(7) \text{ град}$ близки к опубликованным в литературе [14]. Существенное различие в интенсивностях рефлексов нельзя объяснить только различием в морфологии кристаллов и текстурованием образцов. Кроме того, на рентгенограммах имеются дополнительные рефлексы, которые не индцировались в параметрах триклинной ячейки (отмечены крестиком на рис. 3). Рентгенограммы полученных нами образцов отличались также от той, которая приведена в [8] для II. В соответствии с этим мы полагаем, что существует еще одна полиморфная модификация II, которая не описана в литературе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ литературных и полученных экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы: *n-n*-гексилоксибензойная кислота имеет три стабильные полиморфные модификации: низкотемпературную триклинную, моноклинную и высокотемпературную, строение которой не изучено. Их индивидуальность подтверждена рентгеновскими исследованиями. Триклинная форма

может быть получена из ледяной уксусной кислоты [2] (устойчива при температурах ниже 0°C). Так, съемка монокристалла в [5] и определение ее рентгенометрических характеристик проведены при -153°C . Полученные нами при статистической обработке результатов термические характеристики моноклинной формы близки к опубликованным в [7]. При кристаллизации из расплава нами получена высокотемпературная модификация I с температурой плавления в мезофазу $105.5 \pm 0.4^\circ\text{C}$, стабильная в нормальных условиях. О существовании еще одной полиморфной модификации, стабильной при температурах $>75^\circ\text{C}$, свидетельствуют как данные [2, 15, 16], так и результаты проведенного нами исследования термического поведения данной кислоты. Присутствием метастабильной фазы можно объяснить тот факт, что в некоторых случаях при исследовании образцов серии А методом ДСК мы наблюдали различие в энтальпии полиморфного перехода, превосходящее ошибку эксперимента.

Для *n-n*-гептилоксибензойной кислоты необходимо дальнейшее уточнение условий получения полиморфных модификаций, так как исследованные образцы II представляли собой смесь модификаций, одна из них не представлена в литературе. Полиморфный переход в кристаллах II разных серий осуществляется при $92.5 \pm 0.2^\circ\text{C}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demus D., Goodly J., Gray G.W. Handbook of liquid crystals. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. V. 1.
2. Bryan R.F., Hartley P., Miller R.W. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 62. P. 311.
3. Bryan R.F. // J. Chem. Soc. 1960. P. 2517.
4. Sternberg B., Pilz W., Reich P., Koswig H.D. // Z. Phys. Chemie. 1983. V. 264. № 3. S. 499.

5. Кочетов А.Н., Кузьмина Л.Г., Чураков А.В. и др. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 1. С. 59.
6. Kirov N., Ratajczak H. // J. Mol. Structure. 1980. V. 61. P. 207.
7. Kirov N., Fontana M., Ratajczak H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 75. P. 303.
8. PCPDFWIN Card № 33-1694.
9. Neubert M.E. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985. V. 129. P. 327.
10. Kato M., Frechet J.M.J. et al. // Chem. Mater. 1993. V. 5. P. 1094.
11. Bennet G.M., Jones B. // J. Chem. Soc. 1939. P. 420.
12. Barrall E.M., Jonson J.F. // Liq. Cryst. Plastic Cryst. 1974. P. 254.
13. Nechitailo N.A., Amerik Yu.B. // Zh. Fiz. Khim. 1970. V. 44. P. 2100.
14. Bryan R.F., Hartley P., Miller R.W. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 62. P. 281.
15. Tchernaiia Z.A., Molotcko V.A., Smarina E.I., Lidin R.A. // J. Therm. Anal. 1981. V. 21. № 2. P. 263.
16. Laurence A.B. // Polymer preprints Am. Chem. Society. 1987. V. 28. № 1 P. 158.

**АССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ В СМЕСИ
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД–НИТРОМЕТАН ПО ДАННЫМ
СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**

© 2007 г. А. С. Краузе, М. Т. Хатмуллина, Л. В. Рабчук
Уфимский государственный авиационный технический университет
E-mail: margarita.hat@mail.ru

Поступила в редакцию 15.09.2006 г.

Исследованы бинарные смеси диметилсульфоксида (ДМСО) с нитрометаном (НМ). Установлено, что в них реализуются смешанные ассоциаты, образованные за счет взаимодействия молекулярных диполей ДМСО и НМ с образованием водородных связей. Для определения оптимальной геометрии основных состояний комплексов ДМСО с НМ и корректного отнесения новых полос колебаниям молекул в смешанных ассоциатах различных типов выполнены квантово-химические расчеты с привлечением *ab initio* метода теории возмущений MP2 с использованием базиса 6-31G(*d, p*).

Ближний порядок в пространственном расположении частиц в жидкости, обусловленный процессами ассоциации и сольватации, оказывает значительное влияние на многие их свойства, напрямую связанные как с типом реализующихся ассоциатов, так и с их количественным содержанием.

В чистом ДМСО и его растворах в полярных и неполярных растворителях реализуются ассоциаты за счет диполь-дипольных взаимодействий с образованием водородных связей. Методами колебательной спектроскопии [1–4] показано, что в чистом ДМСО реализуются преимущественно циклические и цепочечные димеры. В [5] методом ИК-спектроскопии в системе ДМСО–паральдегид установлено селективное взаимодействие между атомом кислорода группы S=O молекулы ДМСО и тремя C–H-группами молекулы паральдегида с образованием H-связей. В смеси ДМСО–трихлорметан посредством H-связей образуются комплексы в виде димеров состава 1 : 1 и тримеров состава 1 : 2 [6–9].

Цель настоящей работы – дальнейшее исследование ассоциации молекул ДМСО в полярных средах. Выбор нитрометана (НМ) в качестве второго компонента бинарной смеси обусловлен простой геометрией его молекул и отсутствием в спектре КР значительного перекрытия его полос с полосами молекул ДМСО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры КР получены на спектрометре ДФС-24 при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Источником возбуждающего излучения служила линия 488 нм ар-

гонового лазера. Исследована область концентраций ДМСО от 1.0 до 0.02 мол. доли в смесях с НМ. При обработке спектров использована программа [10], позволяющая проводить разложение сложных спектров на составляющие с одновременным учетом аппаратурных искажений. Формы контуров индивидуальных составляющих аппроксимированы симметричными кривыми вида произведения функций Гаусса и Лоренца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образование смешанных ассоциатов между молекулами ДМСО и НМ проявляется в спектре валентных SO- и CH-колебаний ДМСО (соответственно 1058 и 2915 cm^{-1}) и валентных CH-колебаний НМ (2968 cm^{-1}).

Область CH-колебаний молекул ДМСО и НМ. Область 2800–3100 cm^{-1} в изотропном спектре КР при различных концентрациях ДМСО (x_1 , мол. доли) в смеси ДМСО–НМ представлена на рис. 1. Максимум полосы CH-колебания ДМСО по мере разбавления ДМСО в НМ постепенно смещается в высокочастотную сторону (с $\sim 2916 \text{ cm}^{-1}$ в чистом ДМСО до $\sim 2924 \text{ cm}^{-1}$ в растворе при $x_1 = 0.02$). Максимум полосы CH-колебания НМ (2968 cm^{-1}) по мере уменьшения концентрации НМ смещается на 18 cm^{-1} в низкочастотную сторону и уширяется (табл. 1). Такие изменения в спектрах могут быть объяснены образованием водородных связей между молекулами ДМСО и НМ. С помощью теории возмущений MP2 с использованием базиса 6-31G(*d, p*) [11] рассчитаны оптимальные геометрии основных состояний образующихся комплексов.

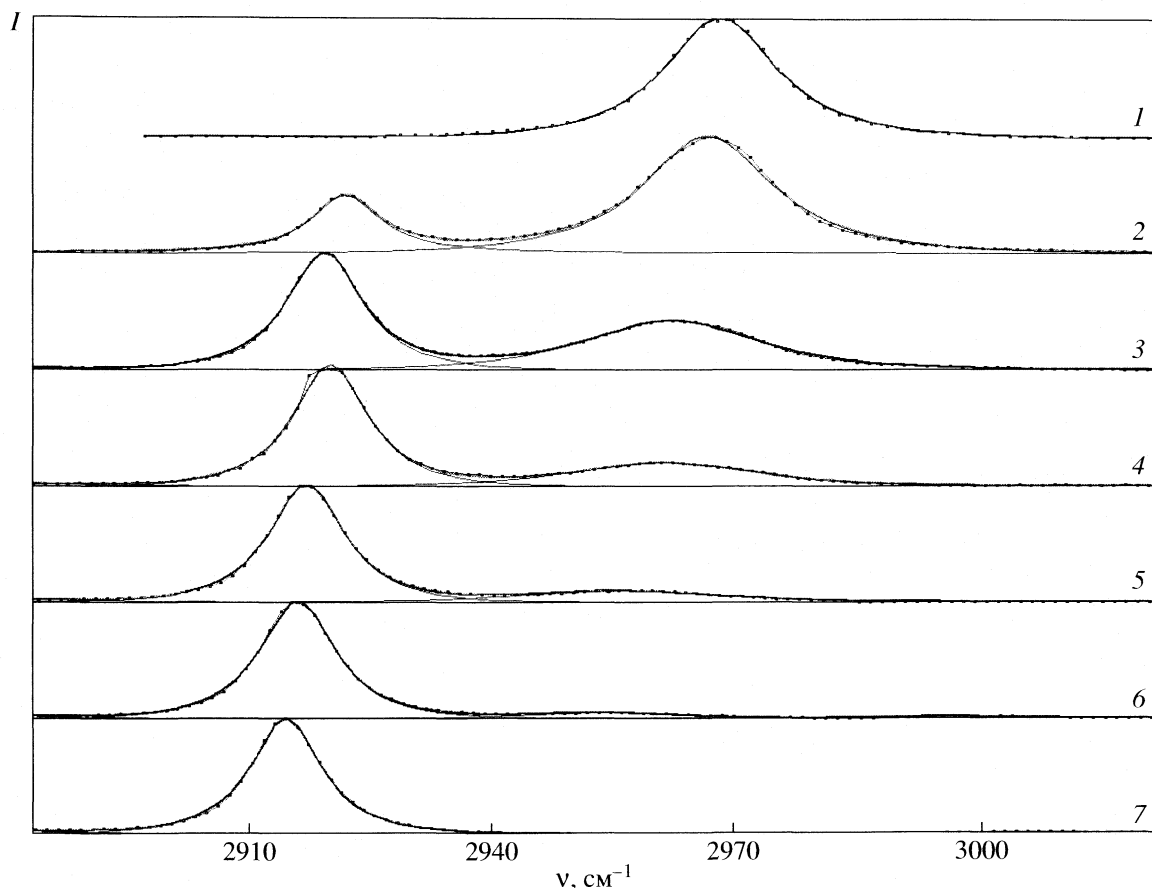


Рис. 1. Полосы СН-колебаний молекул ДМСО ($\sim 2916 \text{ см}^{-1}$) и НМ ($\sim 2968 \text{ см}^{-1}$) в изотропном спектре КР в смесях ДМСО–НМ при различных концентрациях ДМСО: 1 – 0, 2 – 0.02, 3 – 0.10, 4 – 0.30, 5 – 0.50, 6 – 0.60, 7 – 1.00 мол. доли.

Устойчивыми комплексами являются димеры (циклический и цепочечный) и тример (рис. 2). Цепочечный димер (рис. 2а) образуется благодаря взаимодействию параллельных молекулярных

диполей с образованием Н-связи $\text{NO}\dots\text{H}$ между атомом кислорода молекулы НМ и атомом водорода метильной группы ДМСО. Циклический димер образуется за счет взаимодействия антипараллельных молекулярных диполей с образованием трех Н-связей (рис. 2б). Две водородные связи $\text{NO}\dots\text{H}$ образуются между атомами кислорода молекулы НМ и атомами водорода метильных групп ДМСО, одна водородная связь $\text{SO}\dots\text{H}$ между атомом кислорода молекулы ДМСО и атомом водорода молекулы НМ. Согласно квантово-химическим расчетам, такой димер обладает симметрией C_s .

Таблица 1. Частоты СН-колебаний ДМСО и НМ

x_1	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_1, \text{см}^{-1}$	x_2	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_2, \text{см}^{-1}$
1.00	2916	10			
0.80	2915	10	0.20	2950	29
0.60	2916	11	0.40	2955	32
0.50	2918	11	0.50	2957	27
0.40	2921	11	0.60	2961	26
0.30	2920	11	0.70	2962	26
0.10	2923	10	0.90	2967	19
0.02	2924	11	0.98	2968	16
0.00			1.00	2968	16

Обозначения: x_1 и x_2 – мол. доли ДМСО и НМ соответственно; ν_1 и ν_2 – частоты СН-колебаний ДМСО и НМ, $\Delta\nu_i$ – ширина полосы на полувысоте.

В тримере молекула ДМСО взаимодействует с двумя молекулами НМ (рис. 2в). Водородные связи $\text{SO}\dots\text{H}$ образуются за счет взаимодействия атома кислорода $\text{S}=\text{O}$ -группы ДМСО с атомами водорода метильных групп двух молекул НМ. Таким образом, в бинарных смесях образуются комплексы между молекулами ДМСО и НМ посредством Н-связей двух видов: $\text{SO}\dots\text{H}$ и $\text{NO}\dots\text{H}$, что

приводит к низкочастотному (“красному”) сдвигу СН-колебания молекул НМ и высокочастотному (“голубому”) сдвигу СН-колебания молекул ДМСО.

Согласно расчетам, длина связи $r(\text{CH})$ в комплексах ДМСО с НМ уменьшается (табл. 2), что приводит к увеличению ее силовой постоянной и соответственно смещению СН-колебаний в высокочастотную область. Длина связи $r(\text{CH})$ НМ в составе димеров увеличивается по сравнению с мономером (табл. 2), что приводит к уменьшению ее силовой постоянной и соответственно низкочастотному смещению СН-колебания.

Область SO-колебания молекул ДМСО. Отчетливые проявления ассоциации молекул ДМСО наблюдаются в колебательных спектрах для полосы валентных колебаний SO ($\sim 1058 \text{ см}^{-1}$) – наиболее полярной связи, дипольным моментом которой ($\mu = 3.05\text{D}$) определяется в основном дипольный момент всей молекулы ($\mu = 3.96\text{D}$). В области SO-колебаний молекул ДМСО в чистой жидкости выделяют четыре составляющие ($1028, 1044, 1058$ и 1069 см^{-1}), относящиеся к молекулам ДМСО в составе различных самоассоциатов [1–4]. Составляющая 1069 см^{-1} относится к колебаниям мономерных молекул ДМСО, 1044 и 1058 см^{-1} – соответственно антифазным и синфазным SO-колебаниям молекул ДМСО в циклическом димере, составляющая 1028 см^{-1} – к SO-колебаниям молекул ДМСО в цепочечном димере.

В бинарной смеси ДМСО–НМ в спектре КР в области валентного SO-колебания появляются новые полосы с максимумами $1017, 1035, 1050 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3). При изменении состава бинарной смеси их интенсивности меняются, положение в спектре в пределах погрешности ($\pm 1 \text{ см}^{-1}$) определения остается неизменным. Образование комплексов за счет водородных связей средней силы приводит к удлинению полярной связи S=O в ДМСО и соответственно к уменьшению ее силовой постоянной, что вызывает смещение полосы SO-колебания в низкочастотную сторону. При сильном разбавлении ДМСО ($x_1 < 0.1$) полоса валентного SO-колебания молекул ДМСО перекрывается со стороны больших частот полосами деформационных НСН- и NСN-колебаний (1104 см^{-1}) молекул НМ.

Полоса 1017 см^{-1} обусловлена SO-колебаниями молекул ДМСО в составе тримера. В пользу такого отнесения свидетельствует наибольшее удлинение связи S=O, которое, согласно расчетам, приводит к наибольшему возмущению частоты SO-колебания в таком комплексе по сравнению с мономерной молекулой ДМСО (1069 см^{-1}). Полоса 1035 см^{-1} относится к колебаниям молекул ДМСО в составе циклического димера. Интенсивная при сильном разбавлении полоса 1050 см^{-1} относится SO-колебаниям молекул ДМСО в составе цепочечного димера.

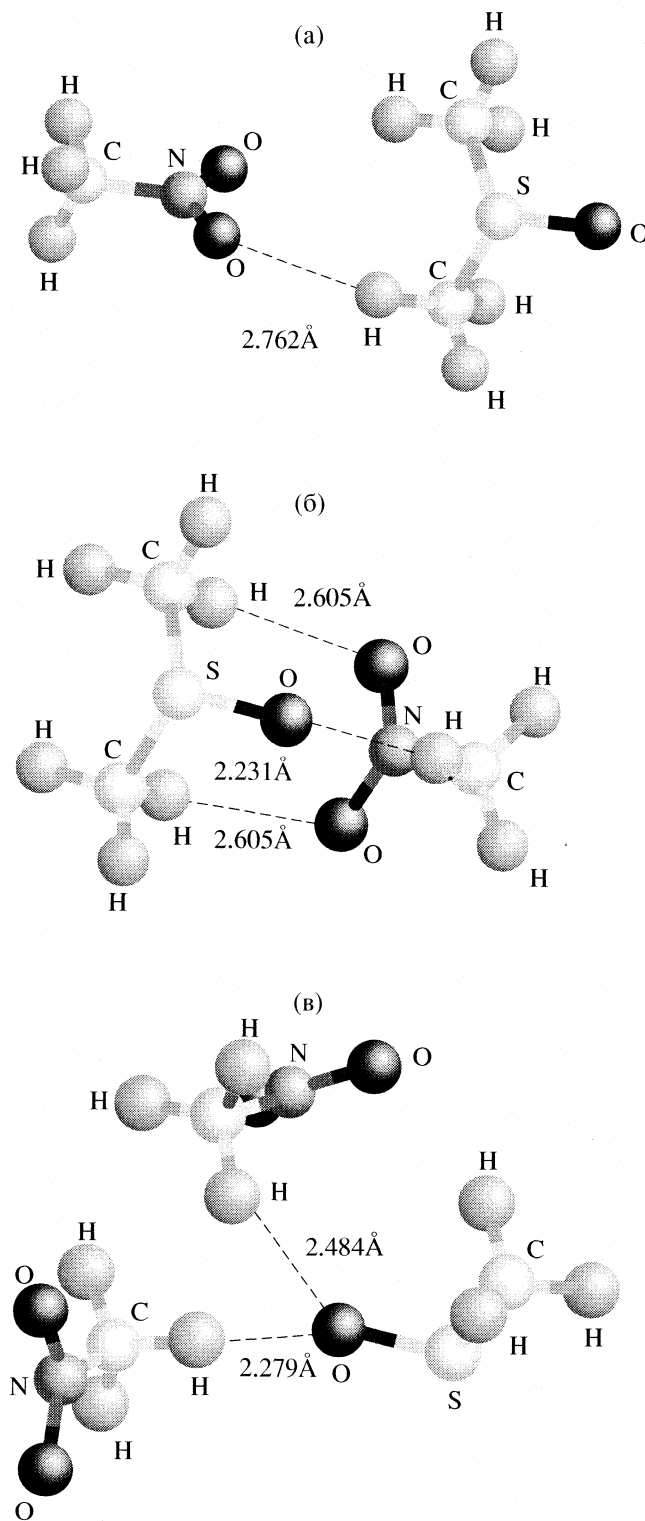


Рис. 2. Ассоциаты ДМСО–НМ: а – цепочечный димер, б – циклический димер, в – тример.

Область валентных CS-колебаний молекул ДМСО и деформационного ONO-колебания молекул НМ. Проявление ассоциации между молекулами ДМСО и НМ в области симметричного и антисимметричного валентных CS-колебаний

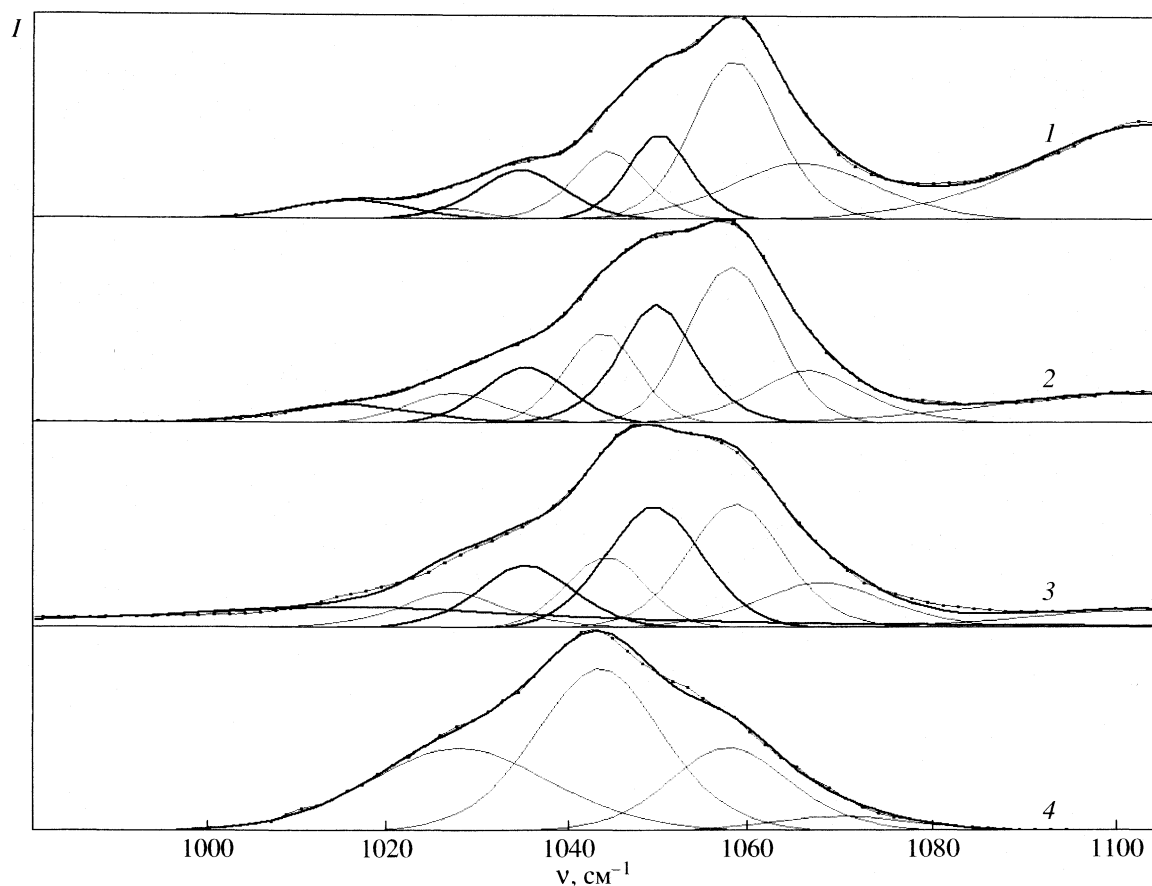


Рис. 3. Полоса SO-колебания молекул ДМСО в спектре КР в смесях ДМСО–НМ при различных концентрациях ДМСО: 1 – 0.1, 2 – 0.3, 3 – 0.4, 4 – 1.0 мол. доли.

молекул ДМСО (соответственно 670 и 700 cm^{-1}) не наблюдается, в пределах погрешности определения положение полос ($\pm 1 \text{ cm}^{-1}$) остается неизменным. Положение полосы деформационного ONO-колебания (656 cm^{-1}) молекул НМ также не меняется, но ширина полосы увеличивается (с 6.5 cm^{-1} в чистом НМ до 11.5 cm^{-1} в растворе при $x_2 = 0.1$), что подтверждает участие атомов этой группы во взаимодействии между молекулами при образовании ассоциатов.

Таким образом, образование смешанных ассоциатов между молекулами ДМСО и НМ приводит к появлению новых полос в области валентных

SO-колебаний, высокочастотному сдвигу валентного СН-колебания молекул ДМСО и низкочастотному сдвигу валентного СН-колебания молекул НМ. Полученные спектральные проявления и квантово-химические расчеты указывают на то, что взаимодействие между молекулами ДМСО и НМ происходит посредством водородных связей двух видов: между атомом кислорода молекулы НМ и атомом водорода метильной группы ДМСО, атомом кислорода молекулы ДМСО и атомом водорода метильной группы НМ. Устойчивыми являются димеры (циклический и цепочный) и тример.

Таблица 2. Длины связей СН в ДМСО (r_1) и НМ (r_2), SO в ДМСО (r_3) и водородных связей в комплексах ДМСО–НМ (Å)

ДМСО	r_1	r_2	r_3	SO...H	NO...H
Мономер	1.0831	1.0759	1.4855	–	–
Цепочный димер	1.0826	–	1.4879	–	2.7626
Циклический димер	1.0822	1.0802	1.4937	2.2310	2.6054
Тример	–	1.0767, 1.0776	1.4977	2.4844, 2.2788	–

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Figueroa R.H., Roig E., Szmant H.H.* // Spectrochim. Acta. 1966. V. 22. № 1. С. 587.
2. *Перельгин И.С., Иткулов И.Г., Краузе А.С.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 2. С. 410.
3. *Sastry M.X., Singh S.* // J. Raman Spectrosc. 1984. V. 15. № 2. С. 80.
4. *Martens S.A., Frost R.L., Kristol J., Kloprogge J.T.* // Ibid. 2002. V. 33. P. 84.
5. *Jing Liu, Ying Feng, Lin Chen et al.* // Vibrational Spectroscopy. 2004. V. 36. P. 203.
6. *McClellan A.L., Nicksic S.W., Guffy J.C.* // J. Mol. Spectr. 1963. V. 11. № 5. P. 340.
7. *Lin W., Tsay S.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 5. P. 1037.
8. *Gramstad T., Vikane O.* // Spectrochim. Acta. 1972. V. 28A. № 11. P. 2131.
9. *Ярков А.В., Белкин М.А., Раевский О.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 10. С. 2431.
10. *Михайлов Г.П., Шатохин С.А., Хатмуллина М.Т.* // Алгоритмы и программы. Программа по анализу сложных колебательных спектров (комбинационное рассеяние и ИК-поглощение) и расчету корреляционных функций: А. с. № 50200500711 ВНТИЦ от 27.05.2005.
11. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 98, Gaussian, Inc. Pittsburg, PA, 1998.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.183

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ АДСОРБЦИИ ВОДЫ НА АДСОРБЦИЮ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ФУЛЛЕРЕНОВЫХ МАТЕРИАЛАХ

© 2007 г. В. В. Самонин, В. Ю. Никонова, Е. А. Спиридонова

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

E-mail: samonin@mail.admiral.ru

Поступила в редакцию 24.11.2005 г.

Показано, что предварительная адсорбция воды приводит к значительному снижению величины сорбционной емкости паров бензола на фуллереносодержащих материалах, причем повышение содержания фуллеренов в образце ведет к увеличению данного эффекта. Исследована возможность повышения адсорбционной емкости по бензолу на фуллереновых материалах от относительного давления паров воды и ее сорбционной емкости на стадии преадсорбции.

В научно-технической литературе имеется множество публикаций, в которых подробно описывается структура фуллеренов [1, 2], представляющих собой новую аллотропную форму углерода, а также других углеродных атомных кластеров [3, 4], содержащих фуллерены. К ним относятся фуллереновая сажа и фуллереновая чернь (обедненная фуллереновая сажа), состоящие из фуллеренов, аморфных углеродных и графитовых структур, а также различных примесей. Большой интерес вызывают адсорбционные свойства этих материалов. Показано [5], что фуллереносодержащая сажа обладает высокими адсорбционными свойствами по парам органических растворителей, таких как бензол и этанол, и низкими – по отношению к азоту. Предполагается, что во втором случае наблюдается исключительно физическая адсорбция (так как азот инертен по отношению к фуллеренам), а адсорбция паров органических веществ осложняется хемосорбционными эффектами. В [6] отмечается высокая сорбционная емкость поликристаллической смеси фуллеренов (так называемый экстракт) по парам бензола, *o*-ксилола, толуола и четыреххлористого углерода.

Совсем иначе выглядит картина адсорбции паров воды. Ранее [6, 7] отмечалось, что величина адсорбции паров воды на фуллереновых материалах незначительна: для фуллерена C_{60} – $0.01 \text{ см}^3/\text{г}$, а для фуллереновой сажи, содержащей 6.1% фуллеренов, – $0.02 \text{ см}^3/\text{г}$. Величина адсорбции по бензолу для тех же материалов более чем на порядок выше и составляет 0.45 и $0.36 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. Такое значительное различие приводит к заключению об их гидрофобности. Однако, если величину сорбции выразить в моль/г (приведя ее к количеству молекул, сорбирующихся на активных центрах), то значения по бензолу и по воде будут более близки. Для фуллереновой сажи, со-

держащей 6.1 мас. % C_{60} , ($\Phi_{6.1}$) сорбционная емкость по бензолу и воде составляет соответственно 4.62 и 1.11 моль/г.

Были исследованы адсорбционные свойства фуллеренов по отношению к водорастворимым веществам. Отмечены [8] высокие поглотительные свойства фуллереновой сажи и самих фуллеренов по отношению к растворимой в воде органике, которые сопоставимы по достигаемой емкости и равновесной концентрации, а в некоторых случаях даже превосходят показатели адсорбентов, обычно используемых для этих целей (например, БАУ-А). Исследование сорбционной способности фуллереновых материалов, композитов на основе углеродных нанотрубок (УНТ), а также модифицированных фуллеренами неорганических сорбентов (силикагели КСК-2.5, КСС-3) по ионам Cu^{2+} и Pb^{2+} показало их более высокую адсорбционную способность по сравнению с активными углями и силикагелями [6, 9]. Необходимо также отметить, что кроме описанных выше адсорбционных свойств, фуллерены обладают способностью влиять на структурно-информационные свойства воды [10], а также проявляют в водной среде высокие бактерицидные и антимикробные свойства [11, 12].

Цель данной работы – изучение влияния предварительной адсорбции воды на адсорбционные свойства фуллереновых материалов при поглощении паров органических соединений из газовой фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве адсорбентов использовали дисперсные фуллереновые материалы в виде смеси фуллеренов, так называемого экстракта (C_{Σ}) с содержанием фуллеренов 99.99 мас. %; в виде индивиду-

ального фуллера (C_{60}), содержащего 99.9 мас. % основного компонента; фуллереновую сажу, содержащую 4.2 мас. % фуллеренов ($\Phi_{4.2}$); обедненную фуллереновую сажу (фуллереновую чернь), содержащую остаточное количество фуллеренов, равное 0.1 мас. %, ($\Phi_{4.2}^{0.1}$), а также фуллереновую чернь, термообработанную (2 ч) при 550°C в отсутствие окислителя ($\Phi_{4.2}^{0.1}T$). Фуллериты C_{Σ} и C_{60} , а также сажа $\Phi_{4.2}$ предоставлены ЗАО ИЛИП, Санкт-Петербург. Экстракцию фуллеренов с целью получения фуллереновой черни осуществляли *o*-ксилолом в аппарате Сокслета. Регенерацию адсорбентов проводили под вакуумом при 180°C в течение 1 ч.

Определение сорбционной емкости по парам воды (A) при заданных значениях относительного давления ее паров (p/p_s), а также предельной величины сорбции (A) по парам органических растворителей при $p/p_s = 1$ проводили по известной методике эксикаторным способом [13]. В качестве органических растворителей использовали бензол и этиловый спирт.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование различных фуллереновых углеродных материалов с содержанием фуллеренов от 0.02 до 99.9 мас. %, а также активированных углей показало (табл. 1), что сорбционная емкость фуллереновых материалов по парам бензола во многом зависит от содержания фуллеренов и резко снижается при его увеличении. По увеличению сорбционной емкости исследуемые материалы можно выстроить в ряд: фуллерен–фуллереновая сажа–фуллереновая чернь–термообработанная фуллереновая чернь. Наибольшей сорбционной емкостью характеризуется термообработанная фуллереновая чернь. Ее поглощательная способность при давлении насыщения бензола составляет 0.80 г/г, что значительно выше аналогичной характеристики березового, активного угля БАУ-А, а также активированного угля сернисто-калиевой активации из торфа СКТ-6А (самого высокоемкого отечественного, промышленно выпускаемого углеродного сорбента) [14]. При анализе данных табл. 1 также можно отметить, что вряд ли наблюдается прямая зависимость падения сорбционной емкости по бензолу от содержания фуллеренов. Это особенно отчетливо видно при сравнении образцов $\Phi_{4.2}^{0.1}$ и $\Phi_{4.2}^{0.1}T$.

Исследование сорбционной емкости данных материалов по парам воды показало (табл. 2), что она значительно уступает определенной по парам бензола. Однако тенденция изменения сорбционной емкости по парам воды от содержания фуллеренов в углеродных материалах та же, что и для бензола.

Таблица 1. Сорбционная емкость по бензолу (A_s , г/г) углеродных материалов с различным содержанием фуллеренов (c , мас. %)

Образец	c	A_s , г/г
C_{60}	99.9	0.18
$\Phi_{4.2}$	4.2	0.40
$\Phi_{4.2}^{0.1}$	0.1	0.46
$\Phi_{4.2}^{0.1}T$	0.02	0.80
БАУ-А	0	0.36
СКТ-6А	0	0.68

Таблица 2. Сорбционная емкость (A , г/г) по парам воды углеродных материалов с различным содержанием фуллеренов при $p/p_s = 0.12-0.94$

Образец	0.12	0.43	0.66	0.85	0.94
C_{60}	0	0.0022	0.0029	0.03	0.06
$\Phi_{4.2}$	0	0.0016	0.028	0.06	0.07
$\Phi_{4.2}^{0.1}$	0	0.008	0.017	0.06	0.07
$\Phi_{4.2}^{0.1}T$	0	0.02	0.057	0.06	0.09
БАУ-А	0.03	0.06	0.12	0.20	0.31
СКТ-6А	0.07	0.18	0.27	0.40	0.49

При этом отмечается, что особенно большое отличие в сорбционной емкости по воде для образцов, содержащих различное количество фуллеренов, наблюдается при сравнительно низких относительных давлениях паров воды. Например, снижение количества фуллеренов в материале от 99.0 до 0.02 мас. % при $p/p_s = 0.94$ приводит к повышению сорбционной емкости по воде от 0.06 до 0.09 г/г, т.е. в 1.5 раза. В то же время при $p/p_s = 0.43$ в том же диапазоне снижения содержания фуллеренов в образце их сорбционная емкость повышается от 0.0022 до 0.02 г/г, что составляет увеличение в 9.1 раза, причем емкость по воде не имеет прямой зависимости от сорбционной емкости по парам бензола (табл. 1). Как было уже отмечено выше, снижение количества фуллеренов в материале от 99.0 до 0.02 мас. % приводит к повышению предельной сорбционной емкости по воде в 1.5 раза, а для бензола в 4.4 раза (от 0.18 до 0.80 г/г). При анализе данных результатов необходимо отметить, что для образцов C_{60} , $\Phi_{4.2}$ и $\Phi_{4.2}^{0.1}$ при низком относительном давлении воды ($p/p_s = 0.12$) увеличения массы материалов при цене деления аналитических весов 0.0001 г замечено

Таблица 3. Сорбционная емкость (A_s , г/г) по бензолу после предварительной адсорбции воды при $p/p_s = 0.12-0.94$ (в скобках доля реализованной емкости по бензолу, по отношению к емкости “сухих” образцов, %)

Образец	0.12	0.43	0.66	0.85	0.94
C_{60}	0.004 (3)	0.010 (6)	0.015 (8)	0.032 (18)	0.08 (44)
$\Phi_{4.2}$	0.06 (15)	0.11 (27)	0.20 (50)	0.23 (57)	0.24 (60)
$\Phi_{4.2}^{0.1}$	0.07 (16)	0.28 (61)	0.28 (61)	0.30 (65)	0.35 (76)
$\Phi_{4.2}^{0.1} T$	0.16 (20)	0.18 (22)	0.76 (83)	0.70 (88)	0.70 (88)
БАУ-А	–	–	0.33 (92)	0.34 (94)	0.36 (100)
СКТ-6А	–	–	0.65 (96)	0.66 (97)	0.68 (100)

не было, в связи с чем величина адсорбции в табл. 2 обозначена как 0.

Для определения влияния предварительной адсорбции паров воды на последующую адсорбцию органических соединений из газовой фазы фуллереновые материалы после адсорбции при различных относительных давлениях паров воды подвергали насыщению бензолом и этанолом, без проведения десорбции воды. Полученные результаты по сорбции бензола приведены в табл. 3, из которой видно, что предварительная адсорбция воды приводит к уменьшению адсорбции бензола на фуллереносодержащих материалах. Наличие фуллерена в составе материала делает его очень чувствительным к влажности воздуха, причем увеличение количества фуллерена в образце ведет к снижению доли реализуемой емкости по бензолу после адсорбции воды. Предварительная адсорбция воды практически полностью исключает дальнейшую адсорбцию бензола на чистом фуллерене C_{60} . Предельная сорбционная емкость по бензолу для исходного образца равна 0.18 г/г, а после адсорбции воды 0.004–0.08 г/г, что составляет 3–44% (табл. 3). Для образца же $\Phi_{4.2}^{0.1} T$, содержание фуллеренов в котором 0.02%, такая зависимость менее характерна (для исходного образца $A_s = 0.80$ г/г, а после адсорбции воды при

$p/p_s = 0.94$ уменьшается до 0.76 г/г). Таким образом, чем меньше фуллеренов в образце, тем меньшее влияние оказывает вода на величину адсорбции. При максимальном давлении паров воды ($p/p_s = 0.94$) доля реализуемой емкости по бензолу для материалов $C_{60}-\Phi_{4.2}-\Phi_{4.2}^{0.1}-\Phi_{4.2}^{0.1} T$, характеризующихся содержанием фуллеренов 99.9–4.2–0.1–0.02 мас. % составляет соответственно 44–60–76–88%.

Вместе с этим большой интерес вызывает зависимость сорбционной емкости по бензолу от величины относительного давления паров воды на стадии преадсорбции и соответственно от величины сорбционной емкости по воде. Из табл. 3 видно, что чем меньше давление паров воды и сорбционная емкость, тем меньше величина предельной сорбции бензола на этих образцах. Например, для образца C_{60} при относительном давлении паров воды p/p_s , равном 0.12–0.43–0.66–0.85–0.94, величина преадсорбции воды составляет 0–0.0022–0.0029–0.03–0.06 г/г. При этом A_s составляет соответственно 0.004–0.010–0.015–0.032–0.08, что в долях реализуемой емкости можно представить, как 3–6–8–18–44% (табл. 3). Аналогичные зависимости получены для образцов $\Phi_{4.2}$, $\Phi_{4.2}^{0.1}$ и $\Phi_{4.2}^{0.1} T$, для которых при уменьшении относительного давления от 0.94 до 0.12 доля реализуемой емкости уменьшается соответственно от 60 до 15, от 76 до 16 и от 88 до 20% от исходной емкости образцов.

Таблица 4. Влияние предварительной сорбции воды при $p/p_s = 0.85$ (A_s , г/г) на адсорбцию этанола

Образец	A_0	A_s	A_1
C_{60}	0.08	0.02	0.02
$\Phi_{4.2}$	0.25	0.02	0.04
$\Phi_{4.2}^{0.1}$	0.26	0.03	0.27

Обозначения: A_0 – величина сорбции по этанолу для исходных образцов, A_1 – после сорбции воды, г/г; образец $\Phi_{4.2}^{0.1}$ – отмыт спиртом.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что для фуллереносодержащих материалов снижение относительного давления паров воды на стадии преадсорбции до $p/p_s = 0.12$ ведет к снижению величины сорбции бензола на этих образцах. Причем снижение величины сорбционной емкости на 80–97% обеспечивает минимальная сорбционная емкость материалов по воде, находящаяся за гранью обнаружения (при использовании аналитических весов). Минимальная же величина фиксируемого прироста

массы образца за счет адсорбции составляет в этом случае 0.001 г/г при массе навески ~0.1 г.

Наряду с процессами сорбции бензола на материалах, предварительно насыщенных водой, аналогичный эксперимент был проведен с использованием в качестве сорбата этанола. Полученные результаты приведены в табл. 4, из которой видно, что предварительная сорбция паров воды на фуллеренсодержащих материалах также ведет к резкому снижению поглотительной способности материалов по парам органического, летучего соединения, в данном случае этанола. Например, для образца $\Phi_{4.2}$ сорбция воды в количестве 0.02 г/г, более чем в 6 раз снижает величину сорбции этанола на данном материале.

Таким образом, полученные результаты подтверждают сделанное на основании экспериментов, проведенных с использованием сорбата – бензола, заключение о значительном снижении сорбционной емкости по парам летучих органических соединений, обусловленном сорбцией паров воды на фуллереновых материалах.

Для уточнения механизма данного процесса был проведен эксперимент по сорбции бензола на материалах (смесь фуллеренов – экстракт C_{Σ}), предварительно насыщенных парами воды с дальнейшим ее удалением перед сорбцией бензола. Десорбцию воды проводили при 180°C и атмосферном давлении в течение 1 ч. Результаты экспериментов представлены в табл. 5.

Первый шаг данных исследований был связан с проведением насыщения экстракта (C_{Σ}) водой при двух различных относительных давлениях с дальнейшей десорбцией воды. Из табл. 5 видно, что при удалении из пор адсорбента воды, адсорбированной при $p/p_s = 0.85$, величина сорбции по бензолу увеличивается от 0.09 г/г (для исходного образца) до 0.14 г/г. При десорбции воды, адсорбированной при меньшем давлении ($p/p_s = 0.43$), наблюдается обратный эффект, сорбционная емкость при этом снижается от 0.09 до 0.03 г/г. Следующий шаг исследований был связан с проведением процесса обработки экстракта C_{Σ} водой при кипячении в течение 1 ч, что дало результаты, аналогичные полученным для образца, насыщенного парами воды при $p/p_s = 0.85$. Сорбционная емкость при этом увеличилась от 0.09 до 0.13 г/г. Вероятнее всего, условия проведения процесса кипячения были близкими, с позиций создания относительного давления, приближающегося к $p/p_s = 1$, к процессу насыщения материалов в эксикаторе при $p/p_s = 0.85$. При этом также после десорбции воды формировался более значительный объем пор, обуславливающий более высокую сорбционную способность материала по парам бензола. Таким образом, результаты табл. 5 аналогичны по сути приведенным выше, и также могут быть объяснены с тех же позиций.

Таблица 5. Влияние адсорбции паров воды (A , г/г) с дальнейшей ее десорбцией на сорбционную емкость C_{Σ} по парам бензола (A_s , г/г)

p/p_s	$A \times 10^2$	$A_0 \times 10^4$	A_s
0.43	0.86	4.3	0.03
0.85	9.4	18.8	0.14

Обозначения: A_0 – остаточная емкость по воде после сушки при 180°C.

Как уже неоднократно было показано нами [15, 16], а также рядом других авторов [17, 18], в результате адсорбции различных веществ на фуллеренах меняется структура материала, что выражается в изменении постоянной кристаллической решетки, причем она может как расширяться, так и сжиматься. Подобных систематических исследований с использованием воды проведено не было. Вероятно, в случае взаимодействия фуллеритов с водой также происходит изменение кристаллической структуры материала. Адсорбция больших количеств воды ведет к увеличению объема пор, образованных сферическими фуллеренами, упакованными в структуры наподобие фуллеритов, а адсорбция малых количеств воды приводит к стягиванию структуры и усадке материала. Как вариант может рассматриваться окисление фуллеренов в присутствии малого количества воды. Авторы [19] показали, что в присутствии даже небольшого количества воды фуллерены C_{60} способны окисляться кислородом при небольших температурах (20°C) без дополнительного химического модифицирования. Продуктами реакции при этом являются толуол и 1-этил-2-метилбензол. Возможно, в рассматриваемом нами примере имеет место подобное явление, однако наиболее значительное проявление данного эффекта при следовых количествах воды делает сомнительным сделанное предположение.

Для активных углей БАУ-А и СКТ-6А, взятых в качестве образцов сравнения, не наблюдается столь резкого падения сорбционной емкости по бензолу при снижении содержания воды в исходном образце как для фуллеритов (соответственно емкость для C_{60} и БАУ-А/СКТ-6А при $p/p_s = 0.66$ – 0.85 составляет 8–18 и 92–97% от исходной). Однако снижение содержания воды в образцах также ведет к небольшому падению величины сорбции по бензолу, определенной по приведенной методике. Этот эффект можно объяснить тем, что данная величина выражена в массовых долях, и при заполнении фиксированного объема пор бензолом, имеющим плотность 0.88 г/см³, при меньших исходных количествах воды (плотность 1.00 г/см³) в материале наблюдается более значительное разбавление в порах воды бензолом, приводящее к падению величины сорбции, выражен-

ной в массовых долях, на образцах, содержащих меньшее количество воды в порах.

Делать выводы о механизме наблюдаемого явления в настоящее время невозможно. Однако адекватность результатов, полученных различными способами, свидетельствует о достоверности проведенного эксперимента и о формировании базы данных, которые могут быть использованы для лучшего понимания процессов, протекающих на материалах, содержащих фуллерены.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32115).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Успехи физ. наук. 1991. Т. 161. № 7. С. 38.
2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Там же. 1993. Т. 163. № 2. С. 33.
3. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. // Nature. 1985. V. 318. P. 162.
4. Donnet J.B., Wang T.K., Ryu S.K., Peng J.C. // Carbon Black and Fullerenes. P. II. Precursor and Structure Identification Kautsch. and Gummi. Kunstst, 1999. V. 52. № 5. P. 340.
5. Самонин В.В., Слуцкер Е.М. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 1. С. 100.
6. Самонин В.В., Маракулина Е.А. // Там же. 2002. Т. 76. № 5. С. 888.
7. Самонин В.В., Слуцкер Е.М. // Хим. пром-сть. 2004. Т. 81. № 10. С. 534.
8. Березкин В.И., Викторовский И.В. // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. № 7. С. 40.
9. Алексеева О.Н. // ПерсТ 2005. Т. 12. Вып. 11. С. 6.
10. Слесарев В.И., Шабров А.В. // <http://www.aires.ru>.
11. Скворцович Е.Г., Романов Р.В. // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2002. № 1. С. 32.
12. Shinazi R.F., Siybesma R., Sradnov G.A. // Agents chemother. 1993. V. 37. № 8. P. 1707.
13. Методы исследования сорбционных свойств высокодисперсных пористых тел. Анализ изотерм сорбции: конспект лекций. // А.Г. Черепов, Л.Н. Ворожбитова, С.Д. Колосенцев. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1989. 60 с.
14. Чебыкин В.В., Васильев Н.П., Гордиенко В.И. и др. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы. Осушители. Химические поглотители. Каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1996. 124 с.
15. Березкин В.И., Самонин В.В., Викторовский И.В. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 12. С. 2226.
16. Berezkin V.I., Samonin V.V., Nikonova V.Yu. et al. // 7th Biennial International Workshop in Russia Fullerenes and Atomic Clusters. IWFAС'2005, June 27 – July 1, 2005. St. Petersburg, Russia, 2005. P. 257.
17. Соловьев Л.А., Булина Н.В., Чурилов Г.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 1. С. 75.
18. Неретин И.С., Словохотов Ю.Л. // Успехи химии. 2004. Т. 73. N 5. С. 492.
19. Зенин Н.Н., Пушкин А.Н., Руденко А.П. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2142.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.183

ВЛИЯНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2007 г. В. В. Самонин, В. Ю. Никонова, Е. А. Спиридонова

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

E-mail: samonin@mail.admiral.ru

Поступила в редакцию 24.11.2005 г.

Исследовано влияние света на процессы сорбции паров бензола на фуллереносодержащих материалах при наложении света различных длин волн. Установлено, что наибольшее значение величина сорбции для фуллеритов C_{60} и C_{Σ} достигает при освещении сорбента ультрафиолетовым светом, далее полным видимым светом, фиолетовым, красным, и наименьшее – в отсутствие света. Показано, что снижение количества фуллеренов в образце в ряду фуллерены \rightarrow фуллереновая сажа \rightarrow фуллереновая чернь \rightarrow термообработанная фуллереновая чернь \rightarrow активный уголь ведет к уменьшению и далее полному исчезновению (для активного угля) данного эффекта. Сделан вывод о возможности направленного управления процессами сорбции–десорбции бензола на фуллереновых материалах путем изменения длины волны облучающего их света.

Фуллерены представляют собой полиэдрические кластеры углерода [1, 2]. Спектр исследуемых направлений применения углеродных атомных кластеров, таких как фуллерены, нанотрубки, фуллереновые сажи широк и включает в себя триботехнику, электронику, оптику, поверхностные явления и т.п. Наряду с этим, большой интерес вызывают сорбционные свойства фуллереносодержащих материалов. В частности, показаны высокие сорбционные свойства фуллереновых материалов по отношению к органическим соединениям, растворенным в воде [3]. Нами проведены исследования сорбционных свойств фуллереносодержащих материалов по отношению к парам органических соединений и газам [4]. При этом показано, что фуллереновые материалы характеризуются низкой сорбционной емкостью по отношению к азоту и аргону, но специфически взаимодействуют с бензолом и этанолом, по-видимому, вследствие определенных эффектов растворимости и сольватации фуллеренов по отношению к данным органическим соединениям. Также [5] отмечаются более высокие поглощательные свойства фуллереновых материалов по отношению к ионам металлов в водных средах по сравнению с традиционными адсорбентами, применяемыми для этой цели.

Исследование сорбционных свойств фуллереновых материалов показало, что они характеризуются значительным различием, в зависимости от условий получения, хранения и предварительной обработки. Извлечение фуллеренов из фуллереновых саж с использованием различных растворителей ведет к получению материалов различного строения, вследствие формирования сольватов различной структуры [6–8]. Воздей-

ствие на фуллереновые материалы различных электромагнитных воздействий, в том числе видимого и ультрафиолетового диапазона [9–11] приводит к значительному изменению микроструктуры материалов, что не может не отразиться на их сорбционных характеристиках. Также замечено [12], что под воздействием бомбардировки ионами гелия с энергией около 400 эВ кроме обычного процесса распыления материала пленки происходит разрушение молекул C_{60} с формированием разупорядоченной аморфной структуры с графитообразным ближним порядком.

Для кристаллов и пленок C_{60} , подвергнутых лазерному облучению, наблюдался эффект фотоиндуцированного упрочнения, свидетельствующий об изменении связей в материале [13], что подтверждалось наличием в рамановских спектрах характерного для фотополимеров фуллерита сдвига пика при 1469 нм. Полученные результаты объясняются с помощью механизма фотополимеризации [14] и согласуются с представлением о том, что освещение в молекулярном кристалле фуллерита создает ковалентно связанные полимерные цепочки молекул фуллерена. Микроскопические исследования также выявили следы релаксации напряжений путем образования объединенной дислокационной субструктуры и сети трещин, в соответствии с чем полимер становится хрупким, в то время как неосвещенный C_{60} деформируется пластически путем скольжения дислокаций [15].

Цель данной работы – исследование зависимости величины сорбции на фуллереновых материалах от их освещенности.

Таблица 1. Характеристики используемых материалов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	W_s , см ³ /г	$V_{ми}$, см ³ /г	$V_{ме}$, см ³ /г	ΔH_a , кДж/моль	ΔS_a , Дж/моль
C ₆₀	3	0.10	0.06	0.04	37 [17] 26 [18]	110 [17] –
C _Σ	25	0.34	0.20	0.14	26 [17]	79 [17]
Φ _{4.2}	220	0.34	0.29	0.06	–	–
Φ _{4.2} ^{0.1}	481	0.23	0.16	0.07	–	–
Φ _{4.2} ^{0.1} (терм)	500	0.24	0.19	0.06	39 [17] 37 [18]	106 [17] –
СКТ-6А	800	0.44	0.36	0.08	32 [19]	–

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве адсорбентов использовали дисперсные фуллериты в виде смеси фуллеренов (C_Σ) с содержанием фуллеренов 99.99 мас. %; в виде индивидуального фуллерена (C₆₀), содержащего 99.9 мас. % основного компонента; фуллереновую сажу, содержащую 4.2 мас. % фуллеренов (Φ_{4.2}) и обедненную фуллереновую сажу, так называемую фуллереновую чернь, содержащую остаточное количество фуллеренов, равное 0.1 мас. % (Φ_{4.2}^{0.1}). Фуллериты C_Σ и C₆₀, а также сажа Φ_{4.2} предоставлены ЗАО ИЛИП, Санкт-Петербург. Экстракцию фуллеренов с целью получения фуллереновой черни осуществляли *o*-ксилолом в аппарате Сокслета. Регенерацию адсорбентов проводили под вакуумом при 180°C в течение 1 ч.

Влияние света изучали с использованием лампы накаливания различной мощности, расположенной в 0.1 м от сорбента. Полный световой спектр, создаваемый лампой накаливания, обозначали как “белый”; свет, полученный с использованием лампы и красного фильтра, как “красный”, с использованием фиолетового фильтра – как “фиолетовый”. Ультрафиолетовое облучение создавали с применением установки ВЮ-1 УПМ ЛФИМЕТ. При воздействии света с различными длинами волн исключали влияние постороннего освещения. Изменение массы навески определяли с помощью весов Мак-Бена [16]. Навеску об-

Таблица 2. Величина сорбционной емкости (A, г/г) по бензолу для фуллеренсодержащих материалов при освещенности (60 Вт) и при полном отсутствии освещенности (I и II соответственно)

Образец	I	II
Φ _{4.2}	0.63	0.40
C _Σ	0.35	0.17
C ₆₀	0.17	0.10

разца помещали в чашечку, подвешенную на кварцевой пружине, и с помощью катетометра измеряли изменение ее положения вдоль вертикальной оси, прямо пропорциональное изменению массы образца. Необходимую концентрацию паров в воздухе создавали с помощью эксикатора специальной конструкции. При проведении экспериментов температуру воздуха измеряли с помощью термометра.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе исследовали материалы, обладающие характеристиками, представленными в табл. 1. Видно, что используемые углеродные материалы в значительной степени отличаются друг от друга. Отличие величины удельной поверхности составляет более двух порядков, а объема сорбирующих пор – практически полпорядка. Оценка термодинамических характеристик данных материалов по данным [17–19] показывает, что, несмотря на их коренное отличие по строению (например, сравнить фуллериты с активными углями или термообработанными сажами, характеризующимися графитоподобным строением), они имеют близкие значения ΔH_a и ΔS_a . Причем, если термодинамические характеристики графитоподобных материалов, полученные различными авторами [17, 18], очень близки, то характеристики фуллеритов, полученные теми же авторскими коллективами [17, 18], в значительной степени разнятся. Это свидетельствует о значительном отличии фуллеритов, полученных в различных лабораториях, в различных условиях синтеза или о влиянии на ход эксперимента по определению термодинамических характеристик каких-либо условий, традиционно не учитываемых исследователями, при изучении процессов сорбции на классических углеродных сорбирующих материалах графитоподобного строения.

На первом этапе настоящей работы определяли влияние на сорбционную емкость материалов

Таблица 3. Влияние света видимого спектра с различной длиной волны на предельную сорбционную емкость фуллереносодержащих материалов по бензолу, г/г (%)

Образец	Без света		Красный		Фиолетовый	Белый		УФ
	25 Вт	60 Вт	25 Вт	60 Вт	60 Вт	25 Вт	60 Вт	60 Вт
C ₆₀	0.06 (35)	0.07 (39)	0.06 (35)	0.08 (44)	0.12 (67)	0.17 (100)	0.18 (100)	0.24 (133)
C _Σ	0.03 (10)	0.03 (10)	0.06 (20)	0.12 (40)	0.20 (67)	0.30 (100)	0.30 (100)	0.35 (117)
Φ _{4,2}	0.10 (33)	0.07 (19)	0.10 (33)	0.09 (25)	0.22 (61)	0.30 (100)	0.36 (100)	0.40 (111)
Φ _{4,2} ^{0.1}	0.10 (50)	0.09 (32)	0.15 (75)	0.10 (36)	0.20 (71)	0.20 (100)	0.28 (100)	0.30 (107)
Φ _{4,2} ^{0.1} (терм)	0.16 (76)	–	0.18 (86)	0.08 (35)	0.20 (87)	0.21 (100)	0.23 (100)	–
СКТ-6А	0.40 (103)	0.39 (98)	0.40 (100)	0.40 (100)	0.40 (100)	0.39 (100)	0.40 (100)	0.41 (103)

полного светового спектра. Результаты представлены в табл. 2. Видно, что величина сорбции по бензолу для фуллереновой сажи при освещении образца в 1.5 раза больше полученной в отсутствие света, для фуллерена C₆₀ это увеличение равно 60%, а для смеси фуллеренов C_Σ, такая прибавка составляет значительно большую величину (>100%). Следует предположить, что условия освещения, такие как мощность источника излучения и длина волны падающего света, в значительной степени влияют на сорбционную емкость фуллереновых материалов.

В соответствии с этим, следующий шаг исследований был направлен на определение влияния длины волны видимого света, а также света прилегающих областей на сорбционные процессы, протекающие на углеродных, в том числе фуллереновых материалах. Оказалось, что свет с различными длинами волн оказывает не одинаковое влияние на величину сорбции на фуллереновых материалах. Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 3. Процесс осуществляли при 16–18°C, длительность сорбционного насыщения составляла 4 ч. Сорбцию проводили при воздействии на сорбент красного и фиолетового света, полного светового спектра (белый свет), а также в отсутствие освещенности и при ультрафиолетовом воздействии (УФ). Мощность светового воздействия составляла 25 и 60 Вт.

Для удобства анализа полученных результатов величины сорбционной емкости приведены в таблицах как отношение массы сорбата к массе сорбента (г/г), так и отношение (%) сорбционной емкости при заданных условиях к сорбционной емкости при освещении полным световым спектром, которая принята за 100% (эталон). В столбце “Без света” табл. 2, значения мощности источника излучения 25 и 60 Вт соответствуют параметрам используемой включенной лампы с полностью закрытым сечением, пропускающим

и направляющим световой поток, непроницаемой для света пластиной.

Как видно из табл. 3, наибольшее значение величины сорбции составляет при облучении фуллереновых сорбентов белым светом (полного видимого спектра при длине волны ((6–9) × 10⁻⁷ м), далее фиолетовым, красным и наименьшее в отсутствие света. Смещение длины волны в УФ-область ((1–90) × 10⁻⁸ м) приводит к повышению сорбционной емкости. Подобная зависимость наиболее ярко выражена для материалов, содержащих максимальное количество фуллеренов, (C₆₀ и C_Σ) и нивелируется при уменьшении количества фуллеренов в образце, вплоть до полного исчезновения (фуллерены → фуллереновая сажа → фуллереновая чернь → термообработанная фуллереновая чернь → активированный уголь). Для классического активированного угля турбостратной структуры проведение процесса при различном освещении практически не изменяет величину адсорбции.

Данные табл. 3 показывают, что снятие освещения приводит к резкому падению сорбционной емкости, величина которой составляет для образца C_Σ лишь 10% от сорбционной емкости при освещении белым светом. При этом наложение на образец УФ-излучения ведет к повышению поглощательной способности материала на 17%. Для индивидуального фуллерена C₆₀ проведение процесса без освещения позволяет достичь величины сорбции, равной 35% от эталона, а смещение длины волны используемого света в УФ-область – увеличить емкость до 133%. Проведение процессов сорбции без освещения и с использованием красного света приводит к получению близких, практически идентичных значений сорбционной емкости.

Тенденция снижения сорбционной емкости при увеличении длины волны освещения и полном снятии освещения аналогична для мощности источника как 60, так и 25 Вт. Проведение про-

Таблица 4. Проведение процессов сорбции–десорбции паров бензола (А, г/г; в скобках – в %) путем изменения освещенности сорбентов ($\tau = 4$ ч, 25°C)

Номер цикла	Сорбция		Десорбция	
	свет	А	свет	А
образец C_Σ				
1	фиолетовый	0.22	красный	0.10 (55)
1	фиолетовый	0.25	красный	0.08 (68)
1*	фиолетовый	0.21	красный	0.10 (48)
2*	фиолетовый	0.18	красный	0.08 (44)
1	белый	0.28	без света	0.22 (21)
1	белый (16°C)	0.35	без света	0.30 (14)
образец $\Phi_{4,2}$				
1	фиолетовый	0.30	красный	0.05 (83)
1*	фиолетовый	0.23	красный	0.02 (91)
2*	фиолетовый	0.23	красный	0.01 (96)
1	белый (9°C)	0.50	без света	0.20 (60)

* Длительность процесса сорбции 2 ч.

цесса сорбции при двух величинах мощности источника света, используемого в экспериментах, не позволило выявить однозначной зависимости. Вероятно, для прояснения картины необходимо провести большее количество экспериментов в более широких пределах мощности используемого источника света.

Представляется, что уникальную способность фуллереновых материалов различным образом сорбировать молекулы органических растворителей из газовой фазы при различной освещенности можно использовать для направленного регулирования процессов сорбции–десорбции путем изменения освещенности адсорбентов. В соответствии с этим был предпринят следующий шаг исследований, результаты которых представлены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что изменение характера освещения материалов (например, от фиолетового до красного и от белого до полного снятия освещения) приводит к десорбции сорбированного бензола, причем при неизменном значении давления паров бензола. Степень десорбции при изменении освещения для фуллереновой сажи (образец $\Phi_{4,2}$) составляет более значительную величину, чем для фуллеренов (образец C_Σ). Например, для $\Phi_{4,2}$ при изменении света от фиолетового до красного степень десорбции составляет 83%, а для C_Σ – только 55–68%. При изменении условий сорбции от освещения белым светом до

полного снятия освещения величина десорбции составляет 60% для $\Phi_{4,2}$ и 14–21% для C_Σ .

Следует отметить, что проведение десорбции с использованием красного света (при сорбции в фиолетовом свете) приводит к более значительному эффекту, нежели проведение десорбции в отсутствие света (при сорбции в белом свете), особенно на образце C_Σ . Однако при этом не наблюдается полного совпадения величины десорбции, рассчитанной как разность величин сорбции при различном освещении, с экспериментально полученными результатами при изменении длины волны используемого света. Например, ожидаемая величина десорбции для C_Σ составляет для перехода белый свет \rightarrow отсутствие света и фиолетовый \rightarrow красный соответственно 90 и 40% (табл. 3). Экспериментально определенные величины составляют 18 и 62% (табл. 4). Расчетные величины десорбции для $\Phi_{4,2}$ для перехода белый свет \rightarrow отсутствие света и фиолетовый \rightarrow красный равны соответственно 81 и 59%, а экспериментально полученные значения – 60 и 83%. В обоих случаях наблюдается одинаковая картина, но обратная ожидаемой. По всей вероятности, данное явление носит более сложный характер и не всегда определяется по закону аддитивности.

Проведение второго цикла сорбция–десорбция показало, что путем изменения условий освещения можно направленно регулировать данные процессы. Например, для образца C_Σ проведение цикла сорбция–десорбция при использовании соответственно фиолетового и красного света позволило получить величину сорбции, равную 0.21 г/г с дальнейшей десорбцией бензола до остаточного содержания 0.10 г/г (десорбция 48%). Повторное применение фиолетового света привело к практическому восстановлению величины поглощения бензола (18 г/г), а изменение света на красный вновь снизило содержание бензола в материале до 0.08 г/г (десорбция 44%). Еще более разительная картина отмечается для фуллереновой сажи $\Phi_{4,2}$. Изменение освещения материала в режиме фиолетовый \rightarrow красный \rightarrow фиолетовый \rightarrow красный привело к получению величин сорбции соответственно 0.23 \rightarrow 0.02 \rightarrow 0.23 \rightarrow 0.01 г/г. Величина десорбции при этом равняется 91 и 96%. Необходимо еще раз отметить, что концентрация паров бензола во всех случаях одинакова, а изменение сорбционной емкости более чем на порядок обуславливалось только изменением длины волны света.

Наряду с исследованием сорбционных свойств фуллереновых материалов в условиях различного освещения, определенный интерес представляет вопрос о влиянии предварительного освещения образцов на их сорбционные свойства, т.е. о сохранении свойств материала после их световой обработки с последующим снятием светового

воздействия. В соответствии с этим было произведено облучение белым и ультрафиолетовым светом образцов C_{Σ} и C_{60} с дальнейшей адсорбцией в темноте на этих материалах. Полученные результаты (табл. 5) свидетельствуют о том, что предварительное освещение фуллеренов приводит к повышению их сорбционной емкости по бензолу.

Проведение сорбции в темноте дает величину поглощения выше, нежели в тех же условиях без предварительного облучения образцов. Причем увеличение емкости по сравнению с полученной в процессе, реализуемом в темноте, составляет для трех рассмотренных случаев 160, 400 и 567%. Однако при этом наблюдается определенное снижение величины поглотительной емкости по сравнению с полученными для процессов, проводимых в условиях постоянного освещения. Среднее значение емкости составляет 45% от контрольных значений. Вероятнее всего, процесс трансформации структуры материалов носит динамический характер, и при снятии или наложении светового воздействия большую роль играют временные параметры процесса. Однако это утверждение требует проверки и постановки соответствующих исследований.

Анализ полученных в настоящей работе результатов позволяет сделать следующие предположения. Известно, что кластеры эффективно поглощают и/или рассеивают излучение в оптической и прилегающих к ней областях спектра [20]. При этом, как уже было отмечено выше, воздействие электромагнитных полей, в том числе видимого и УФ-диапазона [9–11], меняет структуру фуллереновых материалов. Такое изменение связано с фотополимеризацией [14], обусловленной образованием в молекулярном кристалле фуллерита ковалентно связанных полимерных цепочек молекул фуллерена под воздействием освещения. Формируется сетчатая структура материала, характеризующаяся наличием микро-(нано-)дефектов. Образование в облученном фуллерите дефектов подтверждают микроскопические исследования [15].

Показано [21], что при освещении фотопроводника в нем возникают дислокации, влияющие на прочность и пластичность материала, причем экспериментально доказано наличие дислокаций в фуллеренах [21], и то, что пластическая деформация в фуллеренах может возникать по дислокационному механизму. Поэтому освещение светом в фиолетовой или ультрафиолетовой области ведет к образованию в материале сорбционного объема пор. Этот эффект можно объяснить тем, что под действием фиолетового света снижается доля “одиночных” молекул C_{60} , поглощающих излучение вследствие возбуждения им электронных переходов, способствующего началу полимериза-

Таблица 5. Влияние предварительной освещенности ($\tau = 2$ ч, 60 Вт) на величину адсорбции (A , г/г) на фуллереновых материалах

Образец	Предварительное освещение	A_1	A_2	A_3	A_4
C_{Σ}	–	0.03			–
	УФ	0.12	34	400	0.35
C_{60}	Белый	0.17	57	567	0.30
	–	0.05			–
	Белый	0.08	44	160	0.18

Обозначения: A_1 , A_2 и A_3 – адсорбция в темноте после предварительного освещения, A_4 – в условиях постоянного освещения. A_2 и A_3 – в % от сорбции при постоянном освещении и в темноте без предварительного освещения соответственно.

ции и перераспределению электрического заряда. Красный свет такого эффекта не дает [20], поэтому сорбционная емкость материала, подвергнутого его воздействию, не повышается.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32115).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Успехи физ. химии. 1991. Т. 161. № 7. С. 38.
2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Там же. 1993. Т. 163. № 2. С. 33.
3. Березкин В.И., Викторовский И.В. // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. № 7. С. 40.
4. Самонин В.В., Слуцкер Е.М. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 1. С. 100.
5. Самонин В.В., Маракулина Е.А. // Там же. 2002. Т. 76. № 5. С. 888.
6. Соловьев Л.А., Булина Н.В., // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 1. С. 75.
7. Березкин В.И., Самонин В.В., Викторовский И.В. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 12. С. 2226.
8. Berezkin V.I., Samonin V.V., Nikonova V.Yu. et al. // 7th Biennial International Workshop in Russia Fullerenes and Atomic Clusters. IWFAС'2005, June 27–July 1, 2005. St. Petersburg, Russia, 2005. P. 257.
9. Wang Y., Holden J.M., Dong Z.H. et al. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 211. № 4, 5. P. 341.
10. Zhon P., Dong Z.H., Rao A.M. et al. // Ibid. 1993. V. 211. № 4, 5. P. 337.
11. Ito A., Morikawa T., Takahashi T. // Ibid. 1993. V. 211. № 4, 5. P. 333.
12. Васин А.В., Матвеева Л.А., Юхимчук В.А., Шнилевский Э.М. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 21. С. 65.

13. *Maniks J., Pokulis R., Kalnacs J., Erts D.* // Phys. Stat. Sol. (a). 2001. V. 188. P. 989.
14. *Eklund C., Rao A.M., Zhou Ping et al.* // Thin Solid Films. 1995. V. 257. P. 185.
15. *Shebanovs L., Maniks J., Kalnacs J.* // J. Cryst. Growth. 2002. V. 234. P. 202.
16. Методы исследования сорбционных свойств высокодисперсных пористых тел. Анализ изотерм сорбции: конспект лекций / А.Г. Черепов, Л.Н. Ворожбитова, С.Д. Колосенцев. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1989. 60 с.
17. *Давыдов В.Я., Рощина Т.М., Филатов Г.Н., Хрусталева Н.М.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 10. С. 1857.
18. *Власенко Е.В., Лапин С.Н., Никитин Ю.С. и др.* // Матер. VI Всерос. симп. "Актуальные проблемы теории адсорбции и синтеза сорбентов". М. (Клязьма): Изд. ИФХ РАН, ГНЦ РФ "НИОПИК", 2000. С. 52.
19. *Гаврилов Д.Н., Ивахнюк Г.К., Федоров Н.Ф., Капитоненко З.В.* // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 9. С. 1997.
20. *Смирнов Б.М.* Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 134 с.
21. Перст (Перспективные технологии – наноструктуры, сверхпроводники, фуллерены) 1999. Т. 6. Вып. 9. [http://www.perst.issph.kiae.ru/ Inform](http://www.perst.issph.kiae.ru/Inform).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.61.096;546.3-19;546.815.121;546.811.121

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ОЛОВА И ЕГО СПЛАВОВ СО СВИНЦОМ

© 2007 г. Б. Б. Алчагиров, О. И. Куршев, Т. М. Таова

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

E-mail: alchg@kbsu.ru

Поступила редакцию 18.04.2006 г.

Методом большой капли в сверхвысоком вакууме изучены температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения высокоочищенного олова и его сплавов со свинцом. Показано, что политерма поверхностного натяжения олова описывается уравнением $\sigma(T) = 570.0 - 0.08(T - T_{пл})$. Установлено, что свинец обладает значительной поверхностной активностью в области его небольших концентраций в олове. Дана оценка величины предельной поверхностной активности свинца в его сплавах на основе олова. Сделаны выводы о поверхностной активности свинца в сплавах с оловом, подтверждающиеся литературными данными о составах поверхности изученных сплавов, полученными современными электронно-спектрометрическими методами.

Олово, свинец и их сплавы находят широкое применение в технике в качестве припоев, различных присадок и т.д. Поэтому поверхностные свойства этих металлов и их сплавов являются объектом ряда исследований [1–8]. Однако данные, полученные в этих работах, не согласуются не только количественно, но и качественно. Основные результаты исследований температурной зависимости поверхностного натяжения (ПН) олова за последние годы описываются уравнением

$$\sigma(T) = a - b(T - T_{пл}) \quad (1)$$

и сведены в табл. 1. Из табл. 1 и справочника [2] следует, что литературные данные ПН олова при температуре плавления лежат в широкой области значений – от 510 до 645 мН/м, т.е. разброс значений $\Delta\sigma_{пл} \approx 135$ мН/м, что в 7 раз перекрывает 3%-ую погрешность измерений ПН и в 20 раз – при погрешности определения ПН в 1%. Более того, в зависимости от использованного метода (МДГП, БК или БКМ), различие получаемых значений ПН олова может достигать $\Delta\sigma \approx 80$ мН/м, что свидетельствует о возможных недоработках использованных методик определения ПН, нарушениях условий термодинамического равновесия измерений и т.д. [9, 10]. На наш взгляд, это в первую очередь относится к бесконтактным методам определения ПН. Например, в работе [10] измеренные одними и теми же авторами, но двумя различными методами, величины ПН олова (при $T_{пл}$) составили 551 и 630 мН/м.

Имеется также качественная несогласованность литературных данных по концентрационной зависимости ПН бинарной системы олово–свинец. Об этом свидетельствует то, что на изотермах поверхностного натяжения $\sigma(x)$ и плотности системы Pb–Sn одни авторы обнаруживают

особые точки в виде максимумов и минимумов [4–6], тогда как по данным других авторов изотермы $\sigma(x)$ этой системы во всем концентрационном интервале составов представляют собой гладкие, без особенностей, кривые [2, 20]. Например, согласно данным [6], на концентрационной зависимости ПН $\sigma(x)$ системы Sn–Pb имеется максимум, соответствующий эвтектическому составу (Pb + 62% Sn), тогда как по результатам [4] этому же составу сплава соответствует минимум на изотерме $\sigma(x)$.

Величины температурных коэффициентов ПН, полученные разными авторами, также различаются в несколько раз, что свидетельствует о недостаточной надежности значительной части имеющихся литературных данных по $d\sigma/dT$ и необходимости их уточнения [18, 21].

В настоящей работе ставится задача изучения $\sigma(T)$ чистого олова, а также температурных и концентрационных зависимостей ПН сплавов свинца на основе олова.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения температурных и концентрационных зависимостей поверхностного натяжения металлических расплавов нами выбран метод большой капли с использованием цельнопаяной измерительной ячейки, основное достоинство которой – обеспечение строгой идентичности условий подготовки образцов и самих измерений [22]. Для получения сплавов использованы исходные компоненты с содержанием не менее 99.99% основного элемента. Основные примеси в Sn (марки “ОВЧ-000”) составили: Pb – $1 \times 10^{-5}\%$, Zn – $<3 \times 10^{-5}\%$, Bi – $<2 \times 10^{-6}\%$, Ga – $1 \times 10^{-5}\%$ и In –

Таблица 1. Температурная зависимость (1) поверхностного натяжения (мН/м) жидкого олова

Метод	a	b	ΔT , К	Примечания
БК [11]	613	0.17	$T_{пл}-873$	Очистка поверхности ионным (Ag^+) травлением. Контроль поверхности с помощью оже-электронной спектроскопии.
МДГП [12]	573 ± 2	0.069	505–873	Измерения на образцах олова с содержанием не менее 99.99%. Рабочий газ – аргон. Корундовые капилляры. Контроль температуры с точностью ± 3 К.
ЛК [10]	551	0.09	510–1820	Образец – малая капля Sn в среде $Ag + H_2$; олово с содержанием не менее 99.99 %; подложка – из окиси алюминия или графита.
БКМ [10]	630	0.13	1380–1750	Атмосфера – смесь очищенных аргона и водорода.
БК [13]	$\sigma(T) = 598$		560	Образцы олова чистотой 99.9999 и массой 1 г. Ионное травление образцов в жидком состоянии (ионный ток $I = 30$ мА при $E = 3$ кэВ)
БК [14]	$\sigma(T) = 507$		970	В среде гелия с давлением 5×10^4 Па. Образцы олова с содержанием основного элемента 99.999%.
МДК [15]	543.4	0.080	523–723	Измерения ПН в вакууме 5×10^{-5} Па на образцах олова “ОВЧ-000”.
БК [16]	645	0.10	$T_{пл}-773$	Измерения в вакууме. Образцы олова с содержанием 99.999 ат. % основного элемента.
БК [17]	645	0.160	$T_{пл}-773$	Измерения в сверхвысоком вакууме. Образцы олова с содержанием 99.999 ат. % основного элемента. Очистка поверхности ионной бомбардировкой (аргон).
[2]	544.0	0.076	$T_{пл}-1683$	Рекомендуемое значение зависимости $\sigma(T)$ на основе анализа имеющихся в литературе (до 1976 г.) экспериментальных данных.
[18]	561.6	0.103		Рекомендуемое значение зависимости $\sigma(T)$, усреднение по экспериментальным данным $\sigma(T)$ и $d\sigma/dT$, опубликованным в литературе до 1992 г.
[18]	585.7	0.124		Рекомендуемое значение зависимости $\sigma(T)$, усредненное по 12 работам, в которых получены самые высокие значения $\sigma(T)$ олова (из числа опубликованных в литературе до 1992 г. экспериментальных данных).
[19]	580.0	0.09		Рекомендуемое значение зависимости $\sigma(T)$.
БК*	570.0	0.08	$T_{пл}-623$	Измерения в вакууме 1×10^{-7} Па. Олово марки “ОВЧ-000”.

Обозначения: БК – метод большой капли, ЛК – метод лежащей капли, МДК – метод максимального давления в капле, МДГП – метод максимального давления в газовом пузырьке, БКМ – бесконтактные методы. Звездочкой отмечены данные настоящей работы.

$< 5 \times 10^{-6}$ %. Нами использован свинец марки “СО” по ГОСТу 3778-77, согласно которому общее содержание металлических примесей в нем не превышает 8×10^{-3} мас. %.

Сплавы различных составов готовились из олова и свинца посредством постепенного разбавления олова порциями жидкого свинца, как описано в [23, 24]. Исследуемая жидкометаллическая капля располагалась на подложке в форме чашечки со строго круговым, заправленным под “нож”, верхним срезом так, чтобы лежащая на ней капля имела строго осесимметричную форму и максимальный диаметр.

Дополнительная очистка исходных чистых металлов от возможных окислов при заправке их в измерительную ячейку осуществлялась термовакуумной обработкой в течение 5–6 ч при 1000 К на сверхвысоковакуумном откачном посту (вакуум $\sim 10^{-7}$ Па). Для этого кусочки каждого из металлов-компонентов помещались в отдельные (для

каждого компонента), вставленные друг в друга, кварцевые стаканчики, открытые нижние концы которых были оттянуты в виде тонких (0.4 мм) капилляров. Последние предварительно взвешивались и устанавливались внутрь двух (соответственно для Sn и Pb), вертикально установленных кварцевых бункеров с автономными нагревателями. Бункеры напаялись на цельнопаяную измерительную ячейку сверху, через стеклянный переход “кварц–молибденовое стекло”. При этом до полного окончания термообработки жидкие металлы-компоненты с помощью специальных кварцевых штоков удерживались в самых верхних стаканчиках. В результате происходило газоотделение, а также концентрирование возможных окислов на поверхностях жидких металлов-компонентов.

Через 5–6 ч после высокотемпературной выдержки, с помощью электромагнитов штоки-запоры поочередно приподнимались немного

вверх, и производилось медленное передавливание расплавов через тонкие капилляры, оставляя при этом в каждом из верхних стаканчиков поверхностные части металлического расплава. После поступления жидких металлов в измерительную ячейку оба заправочных бункера со стаканчиками отпаивались от основного прибора (измерительной ячейки), а каждый из стаканчиков-капилляров с остатками металлов после извлечения из бункера отдельно взвешивался на аналитических весах для определения истинной массы поступившего в прибор каждого из компонентов.

Оставшаяся на откачном посту измерительная ячейка с отфильтрованными металлами подвергалась дальнейшей совместной термовакуумной обработке при 750 К еще несколько часов, затем отпаивалась от откачного поста и незамедлительно устанавливалась в предварительно прогретый до 700 К воздушный вращающийся термостат. Во время измерений ПН внутри термостата создавалось безградиентное тепловое поле, контролируемое термопарными датчиками хромель–алюмель с точностью ± 0.2 К.

Фотографирование капле-образцов производилось фотоаппаратом с длиннофокусным ($F = 0.3$ м) объективом типа “И-37”, что позволило получить высококачественные негативные изображения капель с пятикратным увеличением. Фотографии капель обмерялись на измерительном микроскопе УИМ-21 и обрабатывались по известному методу [22, 25].

Погрешность составов приготовленных сплавов составила 0.1 мас. %. Поскольку в расчетную формулу для определения ПН входит плотность изучаемого сплава, с учетом погрешности измерения плотности расплавов Sn и его сплавов с Pb суммарная погрешность измерений поверхностного натяжения составила $\sim 1.5\%$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений температурных и концентрационных зависимостей ПН олова и его сплавов со свинцом, обработанные методом наименьших квадратов, представлены графически на рис. 1 и, в виде отдельных аппроксимирующих уравнений, – в табл. 2. Как видно из рис. 1, полимеры ПН чистого олова и его сплавов со свинцом в изученном интервале температур представляют собой прямые линии. В частности, температурная зависимость ПН чистого олова описывается уравнением (1), где σ – в мН/м, T – в К, $a = 570.0$, $b = 0.08$.

Наши данные по ПН чистого олова (при $T_{пл}$) находятся в хорошем согласии с результатами работы [12], полученными методом максимального давления в газовом (очищенный аргон) пузырьке с использованием корундовых капилляров. Срав-

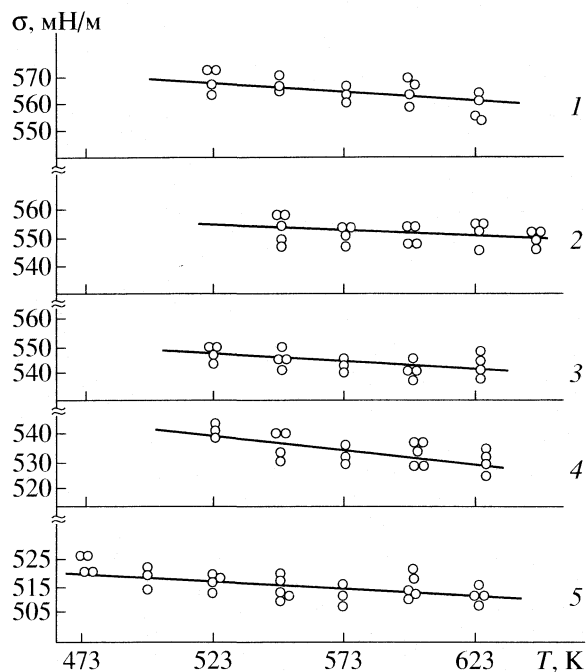


Рис. 1. Температурные и концентрационные зависимости ПН олова и его сплавов: 1 – чистое олово, 2 – Sn + 1.05 ат. % Pb, 3 – Sn + 2.54 ат. % Pb, 4 – Sn + 6.49 ат. % Pb, 5 – Sn + 25.93 ат. % Pb.

нение с рекомендуемыми в литературе значениями ПН олова при температуре плавления показывает, что наши данные на 10 мН/м ниже рекомендуемого в [19], но на 26 мН/м выше, чем рекомендуемые в справочнике [1]. Отметим, что в более ранней работе С. Попеля [26] в качестве рекомендуемого значения ПН олова приводилось значение 545 мН/м, что на 35 мН/м меньше значения ПН для этого элемента, приводимого теперь в его монографии [19]. Это согласуется с общей

Таблица 2. Температурная и концентрационная зависимость поверхностного натяжения чистого олова и сплавов Sn–Pb

[Pb], ат. %	<i>a</i>	<i>b</i>	$T_{пл}$	ΔT , К
0	570.0	0.08	505	505–623
1.05	554.3	0.05	503.5	503.5–643
2.54	548.0	0.06	501.5	501.5–623
4.28	543.3	0.08	497.1	497.1–623
6.49	543.2	0.12	493.0	493.0–623
9.20	536.9	0.08	485.8	485.8–623
12.34	532.7	0.07	478.9	478.9–623
17.69	527.8	0.08	468.8	468.8–623
21.49	525.8	0.11	462.5	462.5–623
25.93	520.1	0.08	457.2	457.2–623
31.42	512.4	0.08	473.9	473.9–623

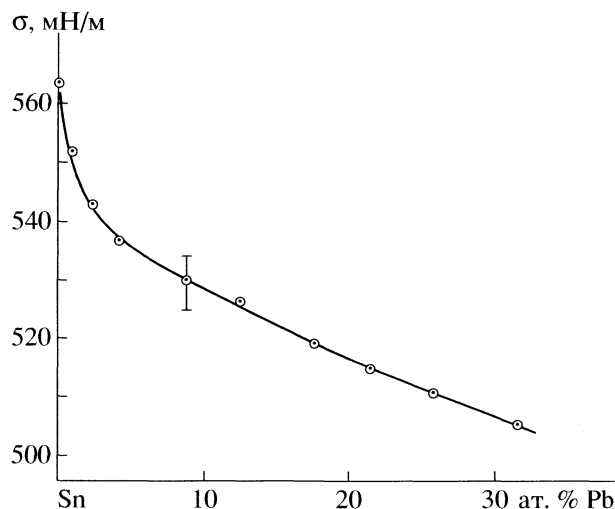


Рис. 2. Изотерма ПН сплавов системы Sn–Pb при 573 К.

тенденцией, отмечаемой также рядом других авторов: по мере совершенствования вакуумной техники и улучшения вакуумных условий проведения экспериментов, а также технологии очистки и контроля состояния поверхностей исследуемых образцов с помощью электронно-спектрометрических методов, значения ПН чистых металлов несколько “повышаются” [19, 27]. Но, с другой стороны, приводимые в работах [11, 17] величины ПН олова (в точке плавления) 613 мН/м [11] и 645 мН/м [17], по нашему мнению, являются неоправданно завышенными по причинам, которые перечислены в [23].

Следует обратить особое внимание на одну из последних фундаментальных обзорных работ, включающую результаты исследований $\sigma(T)$ чистых жидких металлов, появившихся в литературе до 1992 г. [18]. Несмотря на недостаточно глубокий, на наш взгляд, анализ экспериментальных данных ПН, проведенный автором [18] (по причине простого механического суммирования результатов $\sigma(T)$ отдельных групп работ, в которых, например, были получены самые высокие значения ПН олова, и их усреднения), все-таки представляется интересным сравнить наши данные по $\sigma(T)$ олова с рекомендуемыми в [18] (табл. 1) значениями ПН олова.

Как следует из табл. 1, наши данные по $\sigma(T)$ олова оказались выше “общеусредненных” значений ПН олова (при $T_{пл}$) на 8.4 мН/м и ниже на 24 мН/м “усредненных по 12 работам”, в которых были получены самые высокие значения ПН олова из имеющихся в литературе (до 1992 г.) экспериментальных данных ПН олова.

С использованием полученных нами температурных зависимостей ПН сплавов Sn–Pb (табл. 2), нами построено изотермическое сечение $\sigma(x)$ для температуры 573 К, которое графически показана

на рис. 2. Из него следует, что небольшие добавки свинца к олову заметно понижают ПН сплавов: добавка 5 ат. % Pb при температуре 573 К понижает поверхностное натяжение олова на 30 мН/м. По нашим оценкам, предельная поверхностная активность (G) свинца в сплавах с оловом достигает

$$G = \lim_{x_{Pb} \rightarrow 0} (\Delta\sigma/\Delta x) \approx 1200 \text{ мН}/(\text{м ат. доли}).$$

При этом следует отметить, что из-за использованного нами графического метода дифференцирования изотермы ПН $\sigma(x)$ системы олово–свинец погрешность в определении G составляет ~15%.

Значительная поверхностная активность свинца в его сплавах на основе олова, полученная в настоящей работе, согласуется с основными критериями поверхностной активности компонентов в двойных металлических сплавах, например, по атомному объему, по соотношению величин поверхностного натяжения чистых компонентов, а также по полному потенциальному барьеру на поверхности металла и др. [19]. Она также подтверждается результатами исследований составов поверхностных слоев сплавов олово–свинец современными электронно-спектрометрическими методами [17, 28]. В частности, из полученных в [17, 28] данных следует, что в бинарных растворах олово–свинец на поверхности сплавов во всем концентрационном интервале составов преобладает свинец. Более того, согласно данным [17], с повышением температуры не происходит заметного изменения состава поверхности исследованных растворов, что, на наш взгляд, объясняет линейную зависимость политерм $\sigma(T)$, полученную в данной работе (рис. 1). Таким образом, результаты изучения составов поверхностей сплавов Sn–Pb подтверждают полученные в настоящей работе данные об определяющей роли свинца как поверхностно-активного компонента в системе олово–свинец.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе изучены температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения чистого олова и сплавов свинца на основе олова.

Данные о поверхностной активности свинца в сплавах на основе олова согласуются с основными критериями поверхностной активности компонентов и подтверждаются литературными данными о составах поверхностей изученных сплавов, полученными современными электронно-спектроскопическими методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. Справочник. М.: Металлургия, 1981. 208 с.
2. Алчагиров Б.Б., Ибрагимов Х.И., Таова Т.М., Хоконов Х.Б. // Физика и химия перспективных материалов. Нальчик: КБГУ, 1988. С. 4.
3. White D.W.G. // Met. Trans. 1971. V. 2. № 11. P. 3067.
4. Adachi A., Morita Z., Kiita Y. et al. // Technol. Repts. Osaka Univ. 1972. V. 22. № 1034. P. 93.
5. Couchman P.R., Reynolds C.L. // J. Mater. Sci. 1975. V. 10. № 6. P. 1089.
6. Demeri M., Farag M., Heasley T. // Ibid. 1974. V. 9. № 4. P. 683.
7. Аиухотов О.Г., Шебзухов А.А., Кармоков А.М. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1982. № 10. С. 101.
8. Berglund S., Somorjai G.A. // J. Chem. Phys. 1973. № 59. P. 5337.
9. Lang G., Laly P., Joud J., Desre P. // Zeit. Metallk. 1977. V. 68. № 2. S. 113.
10. Nogi K., Ogino K., McLean A., Miller W.A. // Metallurgical Transactions. Ser. B: Process Metallurgy. 1986. V. 17(B). № 3. P. 163.
11. Goumiri L., Joud J. C. // Acta metallurgica. 1982. V. 30. № 7. P. 1397.
12. Somol V., Beranek M. // Hutnicke listy. 1985. V. 40. № 4. P. 278.
13. Sangiorgi R., Senillou C., Joud J.C. // Surface Science. 1988. V. 202. № 3. P. 509.
14. Найдич Ю.В., Красовский В.П., Чувашов Ю.Н. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1990. № 5. С. 155.
15. Арсамиков У.В., Дадашев Р. Х., Ибрагимов Х. И. и др. // Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев: Наукова думка, 1990. В. 23. С. 10.
16. Ashkhotov O.G., Zdravomislov M.V. // Proc. of the 11-th Inter. Conf. "Surface Forces". Moscow. 1996. P. 9.
17. Аиухотов О.Г. Поверхностные характеристики р-металлов и их двойных сплавов. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Нальчик: КБГУ, 1997. 330 с.
18. Keene B.J. // Inter. Mater. Review. 1993. V. 38. № 4. P. 157.
19. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
20. Ибрагимов Х.И., Покровский Н.Л., Пугачевич П.П., Семенченко В.К. // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное издательство, 1965. С. 269.
21. Eustathopoulos N., Drevet B., Ricci E. // J. Crystal Growth. 1998. V. 191. P. 268.
22. Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х. Метод большой капли для определения плотности и поверхностного натяжения металлов и сплавов. Нальчик: КБГУ, 2000. 94 с.
23. Алчагиров Б.Б. // Матер. 11-ой Рос. конф. по теплофизическим свойствам веществ. Т. 1. Теплофизические свойства веществ и материалов. Санкт-Петербург. 2005. С. 50.
24. Алчагиров А.Б., Алчагиров Б.Б., Дулуб О.В., Хоконов Х.Б. Прибор для определения поверхностного натяжения и работы выхода электрона в полном концентрационном интервале составов. // Патент РФ № 2086957. Изобретения (заявки и патенты). 1997. № 22 (II). С. 380.
25. Иващенко Ю.Н., Богатыренко Б.Б., Еременко В.Н. // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев: АН УССР, 1963. С. 391.
26. Попель С.И. Теория металлургических процессов. М.: ВИНТИ, 1971. 132 с.
27. Ниженко В.И. // Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев: Наукова думка, 1986. В. 16. С. 3.
28. Frankenthal R.P., Siconolfi D.J. // Surf. Science. 1981. V. 119. P. 3127.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**АДСОРБЦИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ГАЗ–ВОДА В УГЛЕРОДНЫХ
МИКРОПОРАХ. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

© 2007 г. В. В. Сизов, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: sizovvv@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.2006 г.

Методами компьютерного моделирования изучен процесс адсорбции смесей газ–вода в микропорах углеродных материалов при 298 К. В качестве газовых компонентов рассмотрены метан, азот, аммиак, диоксид углерода и сероводород. При моделировании адсорбции методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле для всех изученных систем выявлено вытеснение газового компонента из поры вследствие образования микрокластеров воды. Показано, что условия роста кластеров при адсорбции на графитоподобной и активированной поверхности существенно отличаются. Определена сравнительная устойчивость адсорбированных смесей газ–вода для всех перечисленных газов.

Изучение адсорбции систем газ–вода может предоставить информацию о механизме адсорбции при наличии конкурирующих взаимодействий адсорбат–адсорбат и адсорбат–адсорбент. Это открывает путь к направленному воздействию на протекание адсорбции основного компонента путем варьирования природы примесей и их содержания в бинарной системе. При изучении молекулярных механизмов адсорбции хорошо зарекомендовали себя методы компьютерного моделирования, позволяющие рассматривать различные факторы, влияющие на поведение системы, по отдельности и в любых сочетаниях. В то время как адсорбция воды была достаточно полно изучена методами компьютерного моделирования [1–15], число работ, посвященных исследованию адсорбции систем газ–вода, очень невелико. В работах [16, 17] была рассмотрена адсорбция смеси метан–вода в углеродных адсорбентах с неоднородной поверхностью. Как и в случае адсорбции чистой воды, результаты компьютерного моделирования системы метан–вода указывали на возможность реализации кластерного механизма адсорбции воды и смены характера взаимодействия углеродной поверхности с молекулами воды с гидрофобного на гидрофильный с ростом плотности активных центров. Однако до сих пор за рамками рассмотрения оставалось влияние природы растворенного газа на ход адсорбции бинарной системы. Восполнение этого пробела и является одной из основных целей настоящей работы.

В качестве объектов исследования были выбраны водные растворы пяти газов: метана, диоксида углерода, азота, аммиака и сероводорода. Эти газы существенно различаются по своим физическим свойствам и характеру межмолекулярных взаимодействий. Метан является неполярной

молекулой и обладает нулевым дипольным моментом. Азот рассматривается как двухатомная молекула с фиктивным зарядовым центром, обеспечивающим наличие квадрупольного момента при нулевом дипольном моменте. Молекула диоксида углерода характеризуется заметной полярностью, однако ее дипольный момент также равен нулю. Молекулы аммиака имеют отличный от нуля дипольный момент и в принципе способны образовывать водородные связи как друг с другом, так и с молекулами воды. Наконец, молекула H_2S является ближайшим структурным аналогом молекул воды и способна к образованию водородных связей только с молекулами воды, но не с другими молекулами сероводорода. Характеристики молекулярных моделей, использованных в настоящей работе для описания компонентов флюидной фазы, приведены в табл. 1.

Модель, используемая для описания сероводорода, была основана на силовом поле OPLS и модифицирована с использованием параметров электростатических взаимодействий, полученных в результате квантово-химических расчетов. Построенная модель подчеркивала сходство воды и сероводорода, который фактически рассматривался как аналог воды с ослабленными способностями к образованию водородных связей. Такое описание было сформулировано с учетом поставленной в настоящей работе задачи рассмотрения адсорбции бинарных систем, компоненты которых существенно различаются по характеру межмолекулярных взаимодействий.

Углеродные адсорбенты рассматривали в приближении изолированной поры. Для систематического исследования влияния различных видов неоднородности на термодинамические, кинети-

Таблица 1. Используемые молекулярные модели флюидов

Модель	Ссылка		Параметры центров			Геометрические параметры
			$\epsilon/k_B, K$	$\sigma, \text{Å}$	q, e	
CH ₄	[18, 19]	CH ₄	148	3.73	0	–
CO ₂	[20]	C	27	2.80	+0.7	$R(\text{CO}) = 1.16 \text{ Å}$
		O	79	3.05	–0.35	$\angle(\text{OCO}) = 180^\circ$
N ₂	[21]	N	36.4	3.32	–0.482	$R(\text{NX}) = 0.55 \text{ Å}$
		X	0	0	+0.964	$\angle(\text{NXN}) = 180^\circ$
NH ₃	[21, 22]	N	105.75	3.36	–1.026	$R(\text{NH}) = 1.01 \text{ Å}$
		H	0	0	+0.342	$\angle(\text{HNH}) = 109.47^\circ$
H ₂ S	[23]	S	219.0	3.72	–0.4	$R(\text{SH}) = 1.34 \text{ Å}$
		H	0	0	+0.2	$\angle(\text{HSH}) = 92.5^\circ$
SPC/E	[24]	O	78.2	3.166	–0.8476	$R(\text{OH}) = 1.00 \text{ Å}$
		H	0	0	+0.4238	$\angle(\text{HOH}) = 109.47^\circ$
TIP4P	[25]	O	78.0	3.154	0	$R(\text{OH}) = 0.9572 \text{ Å}$
		H	0	0	+0.520	$R(\text{OX}) = 0.15 \text{ Å}$
		X	0	0	–1.040	$\angle(\text{HOH}) = 104.52^\circ$
TIP5P	[26]	O	80.6	3.12	0	$\angle(\text{HOX}) = 52.26^\circ$
		H	0	0	+0.241	$R(\text{OH}) = 0.9572 \text{ Å}$
		X	0	0	–0.241	$R(\text{OX}) = 0.700 \text{ Å}$
						$\angle(\text{HOH}) = 104.52^\circ$
						$\angle(\text{HOX}) = 109.47^\circ$

ческие и структурные характеристики адсорбата в системах уголь–метан рассматривали несколько вариантов структуры поверхности стенок щелевидной поры. Чтобы усилить возможное структурирующее действие адсорбента по отношению к адсорбату, обе стенки плоской поры считали одинаковыми и симметричными относительно середины поры. Адсорбенту приписывали характерную для многих углеродных материалов графитоподобную кристаллическую структуру (пространственная группа $C6/mmc$, $a = 0.2390$ нм, $c = 0.6714$ нм) с той или иной долей дефектов типа вакансий и внедрений атомов кислорода и водорода в составе различных функциональных групп. Взаимодействие адсорбата с атомами и функциональными группами первого слоя адсорбента описывали комбинацией леннард-джонсовского ($r^{-12} - r^{-6}$) и кулоновского (r^{-1}) вкладов. Адсорбционное поле остального объема адсорбента описывали потенциалом 10-4-3 с параметрами, соответствующими чистому графиту [27].

Поверхность I (идеальный графит) использовали в качестве системы сравнения при оценке влияния неоднородности твердой поверхности на свойства изучаемых систем газ–вода. Фрагмент поверхности I, использовавшийся при проведении моделирования, включал 240 атомов углерода (размер 2.39×2.48 нм).

Для рассмотрения влияния неоднородности поверхности на протекание адсорбции систем газ–вода в первый слой твердого адсорбента вводили кислородсодержащие функциональные группы. При переходе к химически неоднородной поверхности необходимо учесть электростатические взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностными функциональными группами. Простейший способ решения этой задачи заключается в описании зарядового распределения на поверхности с помощью точечных зарядов, локализованных на атомах и функциональных группах поверхности. В то же время использование значений зарядов, предлагаемых различными силовыми полями, не является обязательным, поскольку они изначально предназначены для описания относительно небольших органических молекул, а не крупных фрагментов твердых адсорбентов. Более того, геометрическая структура гетероатомных функциональных групп на поверхности углеродных адсорбентов также может иметь ряд характерных особенностей. Так, при моделировании адсорбции на поверхности щелевидной поры представляет интерес возможность выхода некоторых функциональных групп из плоскости графитоподобного фрагмента.

Для более адекватного рассмотрения зарядового распределения на поверхности адсорбента, а

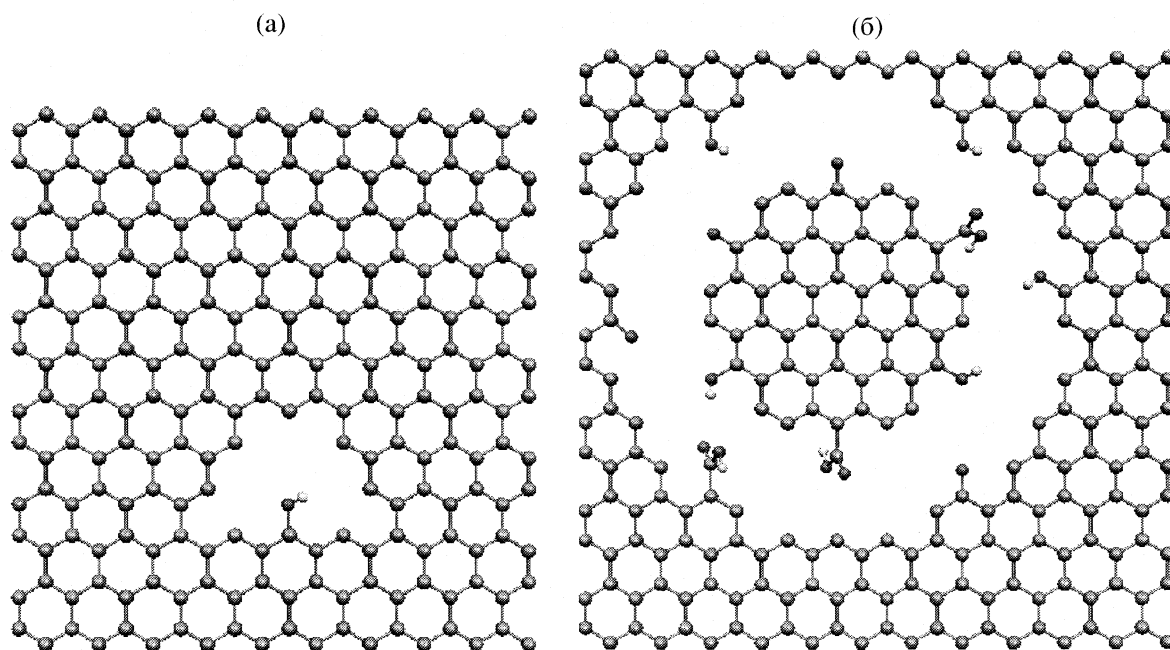


Рис. 1. Структуры модельных поверхностей **IIA** (а) и **IIВ** (б).

также для учета структурных изменений в многоатомных функциональных группах, нами была выполнена серия квантово-химических расчетов для ряда модельных структур, воспроизводящих наиболее часто встречающиеся в активированных углях кислородсодержащие функциональные группы и их ближайшее окружение.

Модельные структуры состояли из графитоподобного фрагмента C_nH_m и функциональных групп $-COOH$, $-OH$ и $=O$. Число атомов углерода и водорода для фрагмента C_nH_m подбиралось таким образом, чтобы система в целом имела замкнутую электронную оболочку. Для функциональных групп $-COOH$ и $-OH$, имеющих нечетное число электронов, использовался фрагмент $C_{54}H_{17}$, для группы $=O$ – фрагмент $C_{47}H_{16}$. Размеры фрагментов C_nH_m обеспечивают практически полную независимость зарядового распределения в области функциональной группы от краевых эффектов.

Квантово-химические *ab initio* расчеты выполнены ограниченным методом Хартри–Фока (RHF) в базисе 6-31G*. Этот базис достаточно часто используется для расчета зарядового распределения в системах такого типа. Во всех случаях структурные характеристики графитоподобных фрагментов $C_{54}H_{17}$ и $C_{47}H_{16}$ были взяты из экспериментальных данных и не варьировались. Геометрическая структура функциональных групп была оптимизирована градиентным методом. Заряды на атомах, полученные в рамках анализа населенностей по Малликену, были адаптированы для описания свойств поверхностных функцио-

нальных групп. Квантово-химические расчеты выполнялись по программе GAMESS [28] (версия 2002 г.) в Петродворцовом телекоммуникационном центре СПбГУ.

Для построения моделей поверхности активированных углей использовали данные квантово-химических расчетов. Предполагали, что поверхность таких адсорбентов может быть представлена как слой, состоящий из графитоподобных фрагментов, по краям которых расположены кислородсодержащие активные центры. Исходя из этого положения, модельные поверхности **IIA** и **IIВ** (рис. 1) конструировали следующим образом. На первом этапе на исходной графитоподобной поверхности **I** создавали крупные скопления вакансий. Затем по краям графитоподобных фрагментов расположили активные центры $-COOH$, $-OH$ и $=O$. При этом структуру графитоподобных участков поверхности считали идентичной идеальному графиту, а структурные параметры и эффективные заряды для кислородсодержащих функциональных групп (табл. 2) брали из *ab initio* расчетов. Параметры дисперсионных взаимодействий для всех атомов поверхности заимствовали из силового поля OPLS.

Построенные поверхности **IIA** и **IIВ** имитировали структуру активированных углей различных типов. Поверхность **IIA** с плотностью активных центров 0.17 nm^{-2} соответствовала малой степени активации поверхности, поверхность **IIВ** (1.44 nm^{-2}) – высокой.

Результаты моделирования указывают на отсутствие устойчивых смесей газ–вода во всем ис-

следованном диапазоне давлений для всех рассмотренных в настоящей работе газов, кроме аммиака. Этот факт едва ли можно считать неожиданным, если принять во внимание низкую растворимость указанных газов в объемной воде. Необходимо отметить, что используемые модели не предполагают учета химических превращений, протекающих при внесении молекул газа в воду, поэтому прямое моделирование насыщенных объемных растворов привело бы к заниженным значениям их концентрации.

Анализ структуры адсорбированных смесей показывает, что вытеснение газа из пор водой происходит согласно так называемому кластерному механизму. Этот механизм предусматривает образование кластерного зародыша из небольшого числа молекул, дальнейший рост которого и приводит к вытеснению молекул других компонентов. Если пора имеет достаточную ширину, то при моделировании могут наблюдаться образования четкой границы раздела вода/газ (т.е. расслоение смеси) и ее перемещение вдоль поры [29]. В рассматривавшейся графитоподобной щелевидной поре шириной 1.27 нм рост кластера воды первоначально идет перпендикулярно стенке поры, и лишь после образования “мостика” между стенками поры приводит к увеличению площади занятой поверхности адсорбента. Анализ структуры “мостика” показывает, что рост кластера воды происходит в направлении, перпендикулярном стенкам поры, несмотря на то, что большая часть поверхности адсорбента молекулами воды не занята. Этот результат можно рассматривать как доказательство гидрофобной природы графитоподобной поверхности. Следует отметить, что для гидрофильных поверхностей образование “мостика” (или “перетяжки”) из молекул воды должно происходить только после формирования адсорбированных слоев [30].

Реализацию кластерного механизма адсорбции воды в присутствии метана подтверждает моделирование смеси метан–вода [7, 17]. Для более узких (шириной ~1.0 нм) пор наблюдалась несколько более высокая селективность к воде, чем для пор шириной ~2.0 нм. Кроме того, в более узкой поре кластеры воды могут полностью перекрывать пору по ширине, в то время как в более широкой поре рост кластеров происходит преимущественно в направлениях, параллельных поверхности стенок. Последний вывод хорошо согласуется с результатами настоящего исследования.

На рис. 2 представлена структура кластера из пяти молекул воды, сформировавшегося при адсорбции смеси метан–вода в щелевидной поре шириной 1.27 нм с графитоподобными стенками при 298 К. Представленный кластер окружен 22 молекулами метана, которые не показаны на рисунке. Аналогичные микрокластеры образуются и

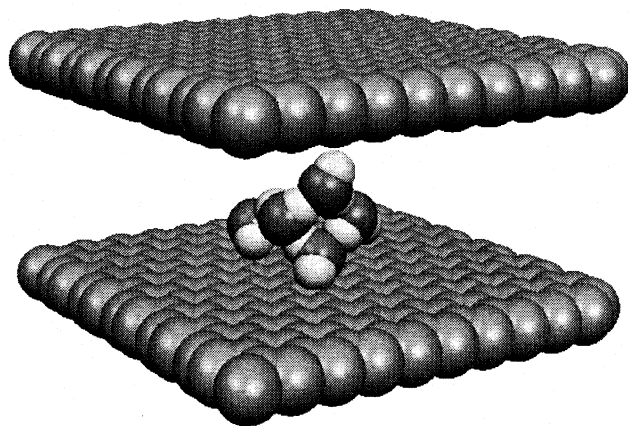


Рис. 2. Конфигурация микрокластера из пяти молекул воды в смеси вода–метан, адсорбированной в поре с графитоподобной поверхностью (молекулы метана не показаны).

при адсорбции чистой воды в углеродных порах. Как видно из рис. 2, кластер имеет не плоскую, а объемную структуру. Это объясняется тем, что ограничения, налагаемые геометрией адсорбционной системы, для щелевидной поры шириной 1.27 нм проявляются достаточно слабо. Молекулы воды, составляющие кластер, образуют пять водородных связей, что и обуславливает его устойчивость.

При адсорбции на графитоподобной поверхности отдельные молекулы воды не удерживаются в поре из-за слабых дисперсионных взаимодействий с атомами углерода, вследствие чего при низком давлении адсорбции воды практически не происходит. Однако даже при высоком давлении механизм адсорбции воды имеет ряд характерных особенностей. Ключевую роль в заполнении по-

Таблица 2. Заряды на атомах поверхностных функциональных групп

Группа	Атом	Заряд, e
C2–C1O1–O2H	C2	0.050
	C1	0.765
	O1	–0.546
	O2	–0.737
	H	0.466
C2–C1–OH	C2	0
	C1	0.311
	O	–0.776
	H	0.465
C2–C1=O	C2	0
	C1	0.722
	O	–0.722

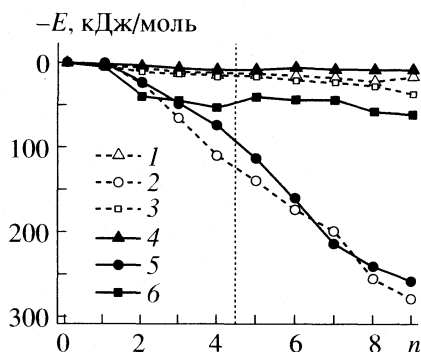


Рис. 3. Вклады различных типов межмолекулярных взаимодействий в энергию (E) микрокластера воды для графитоподобной (1–3) и активированной (4–6) поверхностей. Взаимодействия: 1 и 4 – метан–вода, 2 и 5 – вода–вода, 3 и 6 – вода–поверхность; n – размер кластера (число молекул воды).

ры играют условия формирования зародыша кластера и его роста. Ниже на примере смеси вода–метан рассматриваются вклады различных типов межмолекулярных взаимодействий в энергию растущего микрокластера (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что в случае адсорбции в поре с графитоподобными стенками основной вклад в стабилизацию кластера вносят взаимодействия вода–вода: только этим фактором можно объяснить формирование устойчивых кластеров-пентамеров на графитоподобной поверхности. Вместе с тем кластерные зародыши размером менее пяти молекул оказываются неустойчивыми. Если в условиях моделирования кластеры из пяти и более молекул не образуются, то присутствие воды в поре оказывается пренебрежимо малым. В случае смеси метан–вода адсорбированная фаза представляет собой практически чистый метан. Однако образование хотя бы одного устойчивого кластера-пентамера с суммарной энергией взаимодействий вода–вода не менее 80 кДж/моль неизбежно приводит к заполнению поры водой и полному вытеснению растворенного газа. Полученный результат хорошо согласуется с экспериментальными данными и теоретическими моделями адсорбции воды [31–36].

На особое место пентамеров воды в ряду малых водных кластеров указывают и результаты квантово-химического исследования [37], посвященного адсорбции воды на поверхности графита. Как известно, пента- и гексамеры воды обладают наибольшей устойчивостью среди малых объемных кластеров. Этот факт подтверждают и прецизионные квантово-химические расчеты [38]. Поскольку взаимодействие молекул воды с графитоподобной поверхностью очень мало, структура адсорбированных кластеров практически не отличается от структуры свободных кластеров. Вследствие последовательного характера роста

кластера воды наиболее часто в ходе проведенного в настоящей работе моделирования обнаруживались структуры пента- и гексамеров воды, соответствующие типу “bag” [39], т.е. образованные путем адсорбции одной (реже – двух) молекул воды на преадсорбированном кластере меньшего размера. Плоские кольцеобразные структуры, наиболее выгодные с точки зрения энергии адсорбции, наблюдались очень редко.

Таким образом, как теоретические, так и экспериментальные исследования указывают на особую роль кластеров-пентамеров при адсорбции воды в углеродных материалах, что целиком подтверждается результатами настоящей работы. Как правило, высокую стабильность этих образований объясняют исключительно образованием водородных связей, поскольку взаимодействие молекул воды с графитоподобной поверхностью адсорбента вносит лишь незначительный вклад в стабилизацию микрокластера, а при температурах ~300 К масштаб этого эффекта вообще пренебрежим. Тем не менее результаты моделирования адсорбции бинарной системы метан–вода указывают еще на один механизм дополнительной стабилизации растущих кластеров воды. Дисперсионное взаимодействие молекулы воды с молекулой метана оказывается значительно сильнее, чем с атомом углерода на поверхности адсорбента. Поэтому присутствие метана в поре в период формирования кластеров может внести до 10–12 кДж/моль в энергию стабилизации микрокластера, что практически эквивалентно образованию дополнительной водородной связи.

Существенно иная ситуация наблюдается в случае адсорбции смеси вода–метан в порах с активированными стенками. Наличие точечных кислородсодержащих активных центров обеспечивает возможность стабилизации даже отдельных молекул воды и “наращивания” на них кластерного зародыша (рис. 4). При этом взаимодействия вода–стенка играют заметно большую роль, чем для графитоподобной поверхности. Этот результат полностью согласуется с данными квантово-химических расчетов [40] для графитоподобного фрагмента с одиночной группой OH, близкого по природе к поверхности ПА. Структура предсказываемых в работе [40] устойчивых агрегатов из 3–5 молекул воды в целом воспроизводится в настоящей работе, хотя рассчитанная энергия адсорбции оказывается ниже из-за проведения моделирования при конечной температуре. Кроме того, рассчитываемую квантово-химическими методами энергию адсорбции не следует рассматривать как меру сродства графитоподобной поверхности к молекулам воды [41].

Представленная на рис. 4 серия структур отражает рост кластера воды вокруг активного центра на стенке поры. Приведенные конфигурации

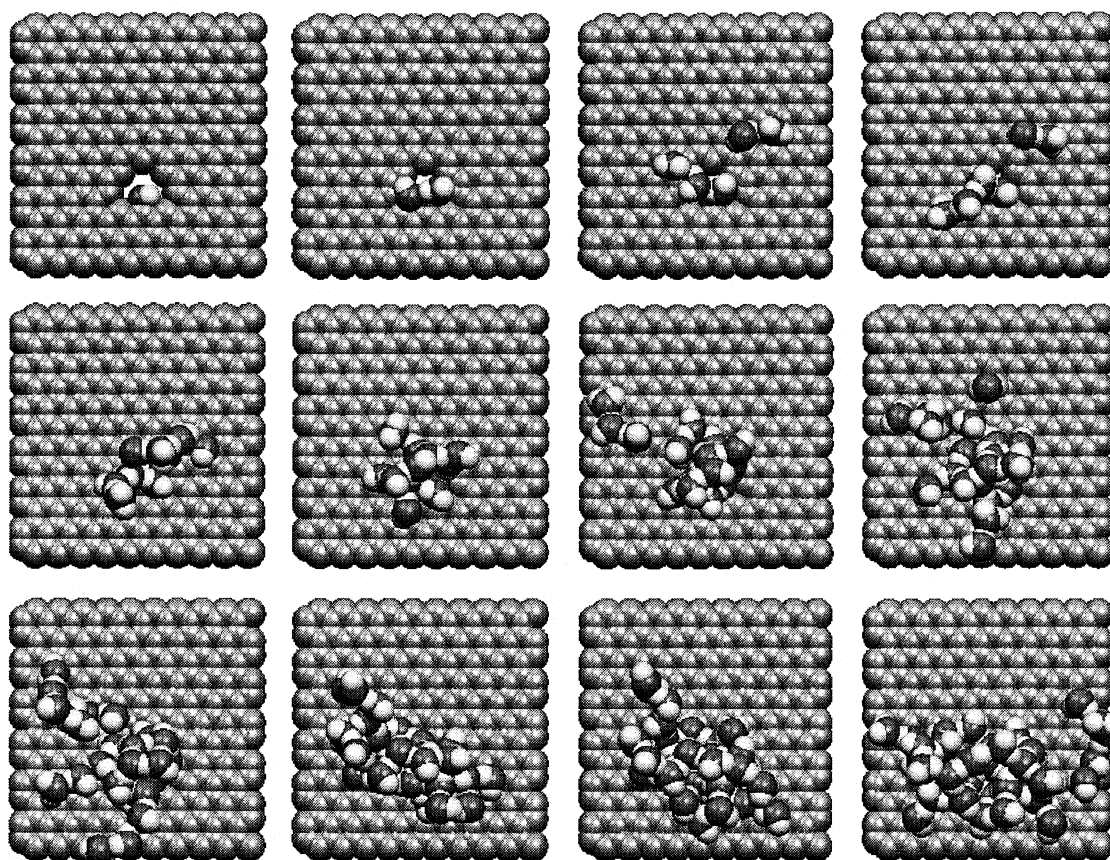


Рис. 4. Мгновенные конфигурации растущего микрокластера в смеси вода–метан, адсорбированной на активированной поверхности **IIA** (молекулы метана не показаны).

были получены в ходе моделирования адсорбции смеси метан–вода в щелевидной поре шириной 1.27 нм с активированной поверхностью (поверхность **IIA**) при 298 К. Молекулы метана, присутствующие в поре, на рисунке не показаны. Структуры, соответствующие пустой поре и кластерам из 2, 5, 7, 9, 13, 16, 22, 26, 29, 33 и 38 молекул воды, расположены на рисунке в порядке увеличения размера адсорбированного кластера.

На первой структуре, соответствующей незаполненной поре, хорошо виден активный центр типа –ОН. Формирование кластера начинается с образования водородной связи между молекулой воды и активным центром. Дальнейший рост кластера, как и в случае поверхности **I**, идет в направлении, перпендикулярном стенке поры, так как степень активации поверхности недостаточно высока для обеспечения ее гидрофильности.

В работе [42] сделан вывод о том, что при адсорбции воды в присутствии метана возможно образование надмолекулярных структур, например, гидратов метана [43–45], взаимодействующих с полярными поверхностными группами слабее, чем чистая вода. Поскольку образования кластерных структур в настоящей работе не наблюдалось, то можно предположить, что вследствие

улучшения условий для адсорбции воды за счет дополнительного взаимодействия с активными центрами метан уже не будет оказывать дополнительного стабилизирующего действия на рост кластеров воды. Результаты моделирования подтверждают это предположение: вытеснение метана из поры с активированной поверхностью (поверхности **IIA** и **IIB**) происходит заметно легче, чем для поры с графитоподобной поверхностью (поверхность **I**). В то время, как для слабо активированной поверхности **IIA** наблюдается адсорбция воды по кластерному механизму, в случае поверхности **IIB** намечается отход от него: формирование микрокластеров происходит очень быстро, и наблюдать существование и рост одиночного кластера оказывается практически невозможно. На основании этих данных можно сделать вывод о возможности смены механизма адсорбции воды с ростом числа активных центров на поверхности углеродного адсорбента.

В случае адсорбции систем вода–диоксид углерода и вода–сероводород вероятность образования устойчивых смесей должна быть заметно выше, чем для системы вода–метан. Действительно, при наличии выраженной селективности адсорбента к растворенному газу можно ожидать удер-

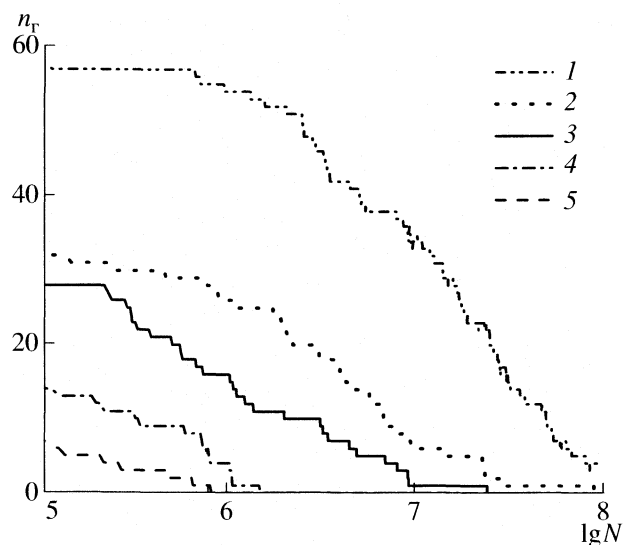


Рис. 5. Зависимости содержания газа (1 – аммиак, 2 – диоксид углерода, 3 – сероводород, 4 – метан, 5 – азот) в адсорбированной смеси от продолжительности моделирования; n_r – число молекул газа, N – число конфигураций.

живания небольшого числа молекул газа вблизи поверхности с заполнением остальной части поры водой. Результаты компьютерного моделирования, однако, указывают на отсутствие достаточно сильных взаимодействий молекул растворенных газов с поверхностью. Это приводит, как и для смеси вода–метан, к полному вытеснению растворенного вещества из поры. Молекулы диоксида углерода, имея линейную структуру и не обладая дипольным моментом, не способны в присутствии воды образовывать устойчивые надмолекулярные структуры. Таким образом, образовывать устойчивые смеси с водой могут только вещества, склонные к проявлению сильных специфических взаимодействий.

Хотя вызванный предпочтительной адсорбцией воды эффект вытеснения гидрофобного компонента из пор в объемную фазу наблюдался экспериментально, кинетические характеристики этого процесса изучены пока недостаточно [46]. Для оценки сравнительной устойчивости адсорбированных бинарных флюидных систем газ–вода в углеродных микропорах была рассмотрена зависимость содержания газа в адсорбированной фазе от продолжительности моделирования системы методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле. При наличии тенденции к предпочтительной адсорбции воды увеличение продолжительности моделирования может приводить к полному вытеснению газа из поры. Следовательно, сравнивая длины расчетов, необходимые для полного удаления молекул газа из адсорбированного флюида, можно судить о сравнительной

“сложности” этого процесса, т.е. о сравнительной устойчивости бинарной системы. Формальное основание для использования подобного подхода дает понятие марковского времени, часто используемое при описании стохастических процессов.

На рис. 5 представлены “кривые вытеснения”, представляющие собой зависимости рассчитанного содержания газа в адсорбированном флюиде от продолжительности моделирования. Единственным газом, удерживающимся в поре при продолжительности моделирования 1×10^8 шагов, оказывается аммиак. С точки зрения устойчивости водных растворов, рассмотренные газы образуют следующий ряд: $N_2 < CH_4 < H_2S < CO_2 < NH_3$.

Порядок следования изучаемых газов в ряду устойчивости адсорбированных систем газ–вода обнаруживает четкую корреляцию с их способностью встраиваться в систему водородных связей молекул воды. Метан и азот, лишенные возможности стабилизировать бинарную систему водородными связями, имеют наименьшее “время вытеснения” среди рассмотренных газов. Сероводород, как уже отмечалось выше, не способен создать собственную систему водородных связей или конкурировать с молекулами воды при интегрировании в растущий водный кластер.

Используемая для диоксида углерода молекулярная модель учитывает электростатические взаимодействия молекулы CO_2 с другими адсорбированными молекулами и с активными центрами на поверхности адсорбента. Этих взаимодействий, очевидно, недостаточно для предотвращения реализации кластерного механизма адсорбции воды в случае смеси вода–диоксид углерода. Наиболее существенным фактором оказывается неспособность диоксида углерода образовывать водородные связи и таким образом препятствовать росту кластеров воды.

Для системы аммиак–вода полного вытеснения газа из поры не произошло даже после 1×10^8 шагов метода МК. Этот факт нельзя считать доказательством возможности существования устойчивых адсорбированных смесей при условиях моделирования, поскольку для такого утверждения требуется рассмотрение систем значительно большего размера, для которых в ходе моделирования возможно уверенное определение концентраций растворенного вещества порядка 1 : 200. Наконец, используемая молекулярная модель изначально ориентирована на описание свойств газообразного аммиака и не может корректно учитывать особенности поведения молекул NH_3 в водном растворе.

Таким образом, результаты компьютерного моделирования указывают на неспособность рассмотренных газов к включению в систему водородных связей адсорбированной воды как на основную причину низкой растворимости, приводя-

щей к вытеснению газового компонента из поры при условиях проведенного моделирования. В связи с этим значительный интерес представляет изучение адсорбции бинарных смесей (например, водно-спиртовых), способных образовывать единую пространственную систему водородных связей.

Работа выполнена при поддержке программы “Университеты России” Минобразования РФ (грант УР.05.01.310).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Segarra E.I., Glandt E.D. // Chem. Eng. Sci. 1993. V. 49. № 20. P. 2953.
2. Maddox M., Ulberg D., Gubbins K.E. // Fluid Phase Equilib. 1995. V. 104. № 1. P. 145.
3. Ulberg D.E., Gubbins K.E. // Mol. Phys. 1995. № 4. P. 1139.
4. Ulberg D.E., Gubbins K.E. // Mol. Sim. 1994. V. 13. № 1. P. 205.
5. Muller E.A., Rull L.F., Vega L.F., Gubbins K.E. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 4. P. 1189.
6. McCallum C.L., Badosz T.J., McGrother S.C. et al. // Langmuir. 1999. V. 15. № 2. P. 533.
7. Brennan J.K., Thomson K.T., Gubbins K.E. // Ibid. 2002. V. 18. № 14. P. 5438.
8. Koga K., Tanaka H., Zeng X.C. // Nature. 2001. V. 412. № 1. P. 6849.
9. Stasli A.M., Jorge M., Stoeckli F., Seaton N.A. // Carbon. 2003. V. 41. № 1. P. 1560.
10. Семаишко О.В., Бродская Е.Н. // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. № 6. С. 1410.
11. Brodskaya E.N., Zakharov V.V., Laaksonen A. // Langmuir. 2001. V. 17. № 14. P. 4443.
12. Striolo A., Chialvo A.A., Cummings P.T., Gubbins K.E. // Ibid. 2003. V. 19. № 20. P. 8583.
13. Stasli M.A., Jorge M., Stoeckli F., Seaton N.A. // Carbon. 2004. V. 42. № 10. P. 1947.
14. Striolo A., Gubbins K.E., Gruszkiewicz M.S. et al. // Langmuir. 2005. V. 21. № 21. P. 8457.
15. Muller E.A., Gubbins K.E. // Carbon. 1998. V. 36. № 10. P. 1433.
16. Muller E.A., Hung F.R., Gubbins K.E. // Langmuir. 2000. V. 16. № 12. P. 5418.
17. Jorgensen W.L., Madura J.D., Swenson C.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 22. P. 6638.
18. Martin M.G., Siepmann J.I. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 14. P. 2569.
19. Potoff J.J., Siepmann J.I. // AIChE J. // 2001. V. 47. № 7. P. 1676.
20. McMurthy C.S., Singer K., Klein M.L., McDonald I.R. // Mol. Phys. 1980. V. 41. № 6. P. 1387.
21. Talbot J., Tildesley D.J., Steele W.A. // Faraday Dis. Chem. Soc. 1985. V. 80. № 1. P. 91.
22. Kamath G., Lubna N., Potoff J.J. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. № 12. P. 124505.
23. Berendsen J.J.C., Grigera J.R., Sraatsma T.P. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 24. P. 6269.
24. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 926.
25. Mahoney M.W., Jorgensen W.J. // Ibid. 2000. V. 112. № 20. P. 8910.
26. Steele W.A. The interaction of gases with solid surfaces. Oxford: Pergamon Press, 1974. 349 p.
27. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Supuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 5. P. 1347.
28. Ванин А.А. Дис. ... канд. хим. наук. Санкт-Петербург, 2004.
29. Wensink E.J.W., Hoffmann A.C., Apol M.E.F., Berendsen H.J.C. // Langmuir. 2000. V. 16. № 19. P. 7392.
30. Henderson M.A. // Surf. Sci. Report. 2002. V. 46. № 1. P. 1.
31. Do D.D., Do H.D. // Carbon. 2000. V. 38. № 5. P. 767.
32. Iiyama T., Ruike M., Kaneko K. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 331. № 5/6. P. 359.
33. Kaneko K. // Carbon. 2000. V. 38. № 2. P. 287.
34. Vartapetyan R.Sh., Voloshchuk A.M. // Russ. Chem. Rev. 1995. V. 64. № 11. P. 985.
35. Neitsch M., Heschel W., Suckow M. // Carbon. 2001. V. 39. № 7. P. 1437.
36. Cabrera Sanfelix P., Holloway S., Kolasinski K.W., Darling G.R. // Surf. Sci. 2003. V. 532–535. № 1. P. 166.
37. Dunn M.E., Pokon E.K., Shields G.C. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 8. P. 2647.
38. Lin C.S., Zhang R.Q., Lee S.T. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 29. P. 14183.
39. Collignon B., Hoang P.N.M., Picaud S., Rayez J.C. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 406. № 4–6. P. 430.
40. Pertsin A., Grunze M. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 4. P. 1357.
41. Groszek A.J. // Carbon. 2001. V. 39. № 9. P. 1857.
42. Perrin A., Celzard A., Mareche J.F., Furdin G. // Ibid. 2004. V. 42. № 7. P. 1249.
43. Zhou L., Sun Y., Zhou Y. // AIChE J. 2002. V. 48. № 10. P. 2412.
44. Zhou Y., Dai M., Zhou L. et al. // Carbon. 2004. V. 42. № 8–9. P. 1855.
45. Alnaimi S.M., Mitchell J., Strange J.H., Webber J.B. W. // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 5. P. 2075.

КОЛЕБАНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ И РАЗМЕРОВ ЗЕРЕН ИОНИТА, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ

© 2007 г. Н. А. Тихонов

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

E-mail: niktandr@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.05.2006 г.

Установлено, что в процессе сорбции аминокислоты из раствора на зернах ионита могут происходить колебания концентрации и размера зерен (это явление наблюдалось экспериментально в ряде работ). Дано теоретическое объяснение явления и приведены результаты математического моделирования.

В работах [1–3] наблюдалась аномальная кинетика сорбции аминокислот на зернах ионита. Эксперименты состояли в следующем. Зерна катионита КУ-2-8 в Н-форме или анионита АВ-17-8 в СI-форме опускали в раствор аминокислот Phe или Trp с концентрацией 0.01 моль/л. Происходил ионный обмен и сорбция аминокислот на сорбенте. В экспериментах измеряли зависимость количества сорбированной аминокислоты от времени. При этом вместо обычной монотонной зависимости наблюдались колебания. Для примера, на рис. 1 приведены результаты экспериментальных наблюдений [3].

Процесс сорбции сопровождался заметными изменениями размера зерен, также имевшими характер колебаний.

В [4] показано, что теоретически возникновение колебаний можно объяснить, если предположить периодическое неоднородное строение поверхности зерен и учесть кинетику образования

поверхностного слоя молекулярно сорбированной аминокислоты. Слабой стороной объяснения являются дополнительные требования к строению зерен.

В настоящей работе показано, что колебания, возникающие при сорбции аминокислот могут быть просто объяснены, если учесть изменение объема зерна при изменении в нем концентрации внутреннего раствора. В случае, когда объем зерна возрастает при диффузии аминокислоты внутрь зерна, возникает положительная обратная связь между изменениями потоков раствора, входящего в зерно, и изменениями концентрации внутри зерна. Это является фактором, вызывающим неустойчивость в процессе диффузии вещества. В настоящей работе будет дано теоретическое объяснение явления и приведены результаты математического моделирования, позволяющие проанализировать правомерность объяснения.

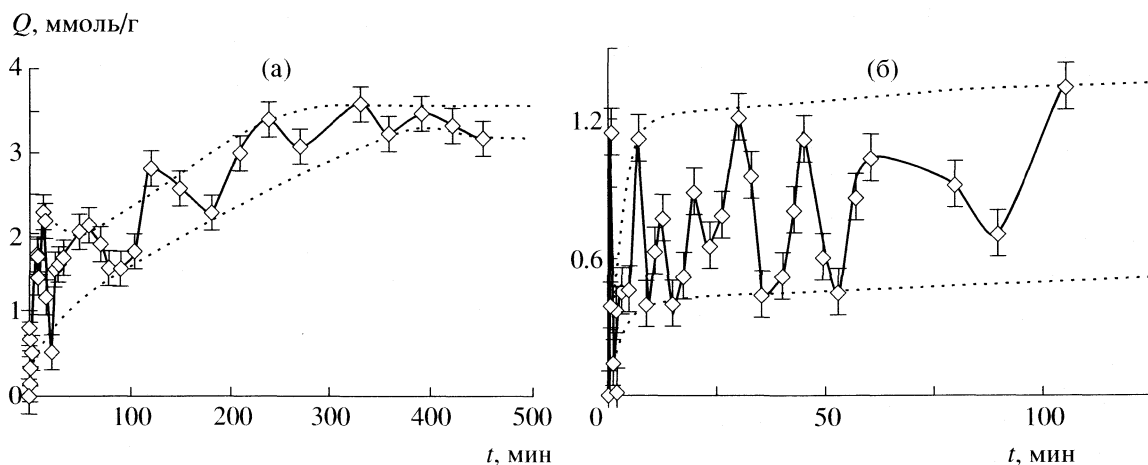


Рис. 1. Сорбция Trp на катионите КУ-2-8, первоначально находившегося в Н-форме: из растворов с рН2 (а) и при рН 7.

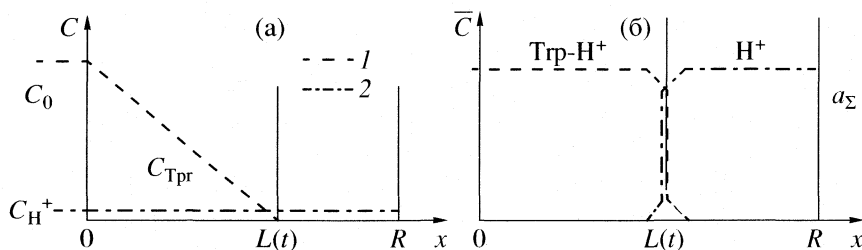


Рис. 2. Примерный вид зависимости концентрации C_{Trp} (1) и C_{H^+} (2) от координаты; а – концентрации в растворе, б – в сорбированной фазе.

Модель процесса

Для простоты восприятия формул и рисунков, сначала рассмотрим сорбцию не в сферическое зерно радиуса R , а в плоскую пластину толщины $2R$. Пусть x – координата перпендикулярная поверхности пластины. Как отмечено выше, в экспериментах наблюдалось изменение объема ионита. Поэтому будем координату x считать привязанной к частицам сорбента, т.е. лагранжевой координатой. Координату x будем отсчитывать от поверхности раздела фаз и рассматривать слой ионита $0 < x < R$. Пусть при $x = 0$ сорбент граничит с раствором аминокислоты концентрации C_0 . Для определенности терминологии будем считать, что это аминокислота Trp , а сорбент является катионитом. Пусть вначале, при $t = 0$, катионит находился в H^+ -форме. Использувавшийся в опытах сорбент селективен к ионам Trp^+ . Изотерма сорбции имеет форму близкую к прямоугольной и процесс ионного обмена H^+ на Trp^+ будет происходить в относительно тонком слое, постепенно продвигающемся вглубь сорбента. Обозначим координату этого слоя как $L(t)$. Таким образом, на участке $L < x < R$ ионит еще находится в H^+ -форме, а при $0 < x < L$ уже в Trp^+ -форме. На участке $0 < x < L$ ионит является слабокислотным, что определяет относительно свободное проникновение молекул Trp из внешнего раствора во внутренний раствор в этой области.

Во внешнем растворе и внутреннем растворе сорбента аминокислота может находиться в виде нейтральных молекул Trp или в форме ионов Trp^+ в результате образования связи Trp-H^+ . Преимущественная форма, в которой пребывают молекулы аминокислоты, зависит от концентрации ионов H^+ . Обозначим концентрацию аминокислоты во внутреннем растворе сорбента как $C(x, t)$. Возле фронта ионного обмена, при $x \approx L$, там, где ионы H^+ переходят из сорбированного состояния во внутренний раствор, их концентрация высока. Следовательно, в этой части внутреннего раствора аминокислота находится в форме Trp^+ . А поскольку ионит селективен к ионам Trp^+ и коэффициент равновесия ионного обмена в законе

действующих масс для ионов Trp^+ высок, то концентрация аминокислоты (C) на фронте ионного обмена много меньше концентрации ионов H^+ . Поэтому $C|_{x=L} \approx 0$.

В области $x \approx L$ на функциональной группе катионита происходит обмен H^+ на Trp^+ . Последний образовался при ассоциации молекулы Trp и иона H^+ . Поэтому, с точки зрения баланса вещества, такой ионный обмен эквивалентен простому извлечению из раствора нейтрально молекулы Trp и “осаждению” ее в составе иона Trp^+ на функциональной группе. Как итог, мы имеем в области $x \approx L$ процесс, отбирающий Trp из раствора так, что $C|_{x=L} \approx 0$, и не меняющий общего количества водорода в растворе. Получаем, что в отсутствие колебаний зависимость суммарной концентрации аминокислоты и концентрации водорода от x должны иметь примерно такой вид, как изображено на рис. 2а.

Обозначим удельный (на единицу изменения x) объем внутреннего раствора в слое $0 < x < L$ как v . Эксперименты [1–3] показали, что объем гранул при сорбции аминокислоты заметно меняется. Поэтому мы должны считать v переменной величиной зависящей от концентрации C .

Можно перечислить несколько факторов, способных увеличивать величину объема внутреннего раствора с ростом C . А именно, аминокислота во внутреннем растворе может ослаблять связь между нитями сорбента, позволяя им раздвинуться. Кроме того, как известно [5, 6], сорбция аминокислоты может сопровождаться образованием цепочек молекул значительного размера, “раздвигающих” нити сорбента. Еще одним фактором является изменение осмотического давления при изменении C . Действительно, будем рассматривать поверхностный слой сорбента как полупроницаемую мембрану, через которую легко проходят молекулы воды, но значительно хуже большие молекулы Trp с водными оболочками. В момент опускания зерен в раствор в нем концентрация Trp равна C_0 , а во внутреннем растворе зерна равна нулю, что порождает осмотическое давление. Под его воздействием часть воды покидает зерно. Обозначим значение объема оставшегося внутреннего раствора v как v_0 . Это состо-

яние является начальным для процесса диффузии аминокислоты внутрь зерна и ее сорбции. Последующее увеличение концентрации C во внутреннем растворе приводит к уменьшению осмотического давления, и сорбент “распрямляется”. Нам не известны результаты прямых экспериментальных исследований зависимости размера гранул сорбента от концентрации Тгр. Учитывая сказанное, будем предполагать, что в стационарном состоянии значение объема внутреннего раствора, в присутствии аминокислоты внутри сорбента, равно $w(C)$, где w монотонно возрастающая функция, при больших C “выходящая на насыщение”, и $w(0) = v_0$.

Если в области $0 < x < L$ происходит образование сорбированных цепочек Тгр, то считаем, что количество Тгр находящегося в составе этих цепочек равно $g(C)$, где g – монотонно возрастающая функция и $g(0) = 0$.

Если внутренний объем, в процессе своего изменения, оказывается отличным от $w(C)$, то возникают силы упругости, стремящиеся вернуть объем к этому значению. Пусть силы упругости описываются законом Гука. Тогда избыточное давление во внутреннем растворе равно $\Delta p = k[v - w(C)]$. Это избыточное давление создает приток (или отток) раствора внутрь зерна $J = -k_1 \Delta p$ до тех пор, пока давления внутри и вовне не сравняются. Вместе с потоком раствора внутрь переносятся молекулы аминокислоты. В случае, когда поток раствора направлен внутрь сорбента, он переносит количество Тгр равное $J C_0$. Если же поток направлен наружу, то выносимое количество аминокислоты зависит от ее концентрации внутри: оно равно $J C$.

Изменение положения фронта ионного обмена определяется потоком поступившей в слой $x \approx L$ аминокислоты:

$$a_{\Sigma} \frac{\partial L}{\partial t} = -D_{in} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=L},$$

где a_{Σ} – обменная емкость ионита, а D_{in} – коэффициент диффузии аминокислоты внутри сорбента.

Для перехода в модели от уравнений в частных производных к обыкновенным дифференциальным уравнениям, аппроксимируем производные по x разностными соотношениями. Для этого обозначим значение концентрации C в точке $x = L/2$, как \hat{C} . Тогда

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=L} \approx \frac{\hat{C} - 0}{L/2} = \frac{\hat{C}}{L/2}.$$

Диффузионный поток аминокислоты, поступающий снаружи в зерно, в рамках рассматриваемой аппроксимации, пропорционален $(C_0 - \hat{C})$.

Коэффициент пропорциональности зависит от коэффициента внешней диффузии в растворе, от возможности прохода молекул Тгр через поверхность зерна внутрь, и от коэффициента внутренней диффузии D_{in} . Поэтому диффузионный поток, поступающий снаружи в зерно, будем описывать выражением $D_{ex} \frac{\hat{C} - 0}{L/2}$, где D_{ex} некоторый эффективный коэффициент. Очевидно, $D_{ex} < D_{in}$.

Получаем модель процесса для случая плоской пластины, представляющую собой систему уравнений, описывающих баланс воды и аминокислоты:

$$\begin{aligned} (L[v\hat{C} + g(\hat{C})])' &= D_{ex} \frac{C_0 - \hat{C}}{L/2} - D_{in} \frac{\hat{C}}{L/2} + \\ &+ J_+ C_0 + J_- \hat{C}, \quad \hat{C}|_{t=0} = 0, \\ (Lv)' &= J, \quad v|_{t=0} = v_0, \\ L'a_{\Sigma} &= D_{in} \frac{\hat{C}}{L/2}, \quad L|_{t=0} = 0, \\ J &= \frac{\beta(w(C) - v)}{L/2}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $J_+ = \begin{cases} J, & \text{при } J > 0 \\ 0, & \text{при } J < 0 \end{cases}$, $J_- = \begin{cases} 0, & \text{при } J > 0 \\ J, & \text{при } J < 0 \end{cases}$, а штрих означает производную по времени.

Теперь рассмотрим случай сферического зерна радиуса R . Нетрудно выписать аналог уравнений (1) для этого случая. Легко видеть, что изменяются выражения для объема и площади поверхностного слоя толщины L в первых двух уравнениях (1) и площади поверхности ионного обмена в третьем уравнении. Появляются множители, учитывающие форму распределения концентрации по сферическому слою. Результат перехода к сферическому случаю сказывается на перерасчете параметров и деформации масштаба процесса во времени. Главное качественное различие плоского и сферического случая заключается в том, что в последнем случае, за счет уменьшения площади поверхности ионного обмена, ослабевает отбор Тгр из внутреннего раствора на этой поверхности с ростом времени.

Для простоты рассмотрим случай, когда $g(C) = 0$. Введем следующие обозначения. Пусть $\rho(t)$ – радиус центральной зоны зерна, находящейся в Н-форме в момент времени t ; $r(t) = \rho/R$; $\tau = t\beta/R^2$ – безразмерное время; $d = D/\beta$; $\chi = d_{in}/a_{\Sigma}$; \hat{C} – значение концентрации C в точке, лежащей на расстоянии $(R + \rho)/2$ от центра зерна – в середине слоя,

находящегося в Трг-форме. Прделав соответствующие преобразования, получаем модель процесса для случая сферического зерна, по смыслу аналогичную (1):

$$\begin{aligned} Mv\hat{C}' &= (d_{\text{ex}} + j^+)(C_0 - \hat{C}) - rd_{\text{in}}\hat{C}, \quad \hat{C}|_{\tau=0} = 0, \\ Mv' &= j - \chi\hat{C}vr, \quad v|_{\tau=0} = v_0, \\ r' &= -\chi\frac{1+r\hat{C}}{1-r}, \quad r|_{\tau=0} = 1, \end{aligned} \quad (2)$$

$$j = w(\hat{C}) - v, \quad j^+ = \begin{cases} j, & \text{если } j > 0 \\ 0, & \text{если } j < 0 \end{cases}, \quad M = \frac{(1-r^3)(1-r)}{3(1+r)}.$$

В уравнениях (2) штрих означает производную по t .

Неустойчивость решения системы (2), причина возникновения колебаний

В модели (2) прослеживается наличие положительной обратной связи между возмущениями потока j и концентрации \hat{C} .

При аналитическом исследовании решения системы (2) будем считать w линейной функцией: $w(\hat{C}) = v_0 + \alpha\hat{C}$. Эти допущения, во-первых, естественно для невысоких концентраций C ; во-вторых, не принципиально – рассуждения проходят и в общем случае, но выкладка будет более громоздкой. Обозначим $\alpha\hat{C}$ как c , αC_0 как c_0 , а χ/α как χ_1 .

Пусть при некотором значении t_1 система находится в равновесии, т.е. $c' = 0$, $v' = 0$. При этом из (2):

$$v = \frac{v_0 + c}{1 + \chi_1 rc}, \quad j = \frac{\chi_1 rc(v_0 + c)}{1 + \chi_1 rc},$$

где c определяется из соотношения

$$d_{\text{ex}} + \frac{\chi_1 rc(v_0 + c)}{1 + \chi_1 rc} = \frac{rd_{\text{in}}c}{c_0 - c}.$$

Поскольку при $c = 0$ правая часть последнего уравнения меньше левой, а при $c \rightarrow c_0$ наоборот, то это уравнение имеет решение $c \in (0, c_0)$. Учитывая малую величину χ_1 имеем $c \approx c_0 d_{\text{ex}} / (d_{\text{ex}} + rd_{\text{in}})$. Назовем найденные значения c , v , j равновесными для момента t_1 .

Легко видеть, что при $t > t_1$ эти значения уже не обеспечивают равновесия, поскольку $r(t)$ во времени убывает, за счет продвижения фронта ионного обмена вглубь зерна. При равновесных для момента t_1 значениях c , v , j правые части первых двух уравнений (2) при $t > t_1$ становятся положительными. Начинается рост концентрации c и объема v . Физически начальный толчок к росту

концентрации во внутреннем растворе происходит за счет уменьшения отбора Трг, идущего на ионных обмен, в связи с уменьшением площади поверхности, на которой обмен осуществляется.

Определенная в (2) функция j пропорциональна потоку раствора, входящего в зерно. Будем ее для краткости называть “потоком”. Из (2) имеем выражение для производной j :

$$Mvj' = j\{c_0 - c - v\} + d_{\text{ex}}(c_0 - c) - rc(d_{\text{in}} - \chi_1 v^2). \quad (3)$$

Поскольку $d_{\text{in}} \gg \chi_1 v^2$, то уменьшение r создает некоторое начальное увеличение “потока” j . Выражение в фигурных скобках в (3), при равновесном состоянии системы, оценивается как

$$\{c_0 - v - c\} \approx c_0 \left(1 - \frac{2d_{\text{ex}}}{d_{\text{ex}} + rd_{\text{in}}}\right) - v_0.$$

Если оно положительно, что “поток” j быстро (поначалу экспоненциально) нарастает. Таким образом, для возбуждения колебаний, необходимо, чтобы было выполнено:

$$c_0 > v_0 \frac{rd_{\text{in}} + d_{\text{ex}}}{rd_{\text{in}} - d_{\text{ex}}}.$$

Это условие определяет, во-первых, наличие минимального порогового значения концентрации раствора C_0 , при которых могут возбуждаться колебания, а, во-вторых, видно, что колебания возбуждаются в начале процесса сорбции, пока r больше, чем $d_{\text{ex}}(c_0 + v_0)/d_{\text{in}}(c_0 - v_0)$. “Физическое” объяснение лавинообразного роста потока, идущего вовнутрь, следующее. В равновесном состоянии, за счет отбора Трг на поверхности ионного обмена, концентрация Трг во внутреннем растворе меньше, чем во внешнем: $C < C_0$. При этом равновесное значение C тем меньше, чем больше отношение $d_{\text{in}}/d_{\text{ex}}$. Входящий раствор имеет концентрацию C_0 . Если поток раствора вовнутрь немного возрос, то он вносит дополнительное количество Трг, сверх среднего во внутреннем растворе. Поэтому увеличивается не только объем внутреннего раствора v , но и его концентрация C . Если величина, стоящая в фигурной скобке в (3) положительна, это означает, что увеличение количества раствора v “не успевает” за ростом равновесного значения внутреннего объема $v_0 + \alpha C$. За счет опережающего роста C давление внутри сорбента падает. Это приводит к дальнейшему нарастанию потока идущего вовнутрь.

С ростом \hat{C} и v выражение в фигурных скобках в (3), а также последние члены в правой части убывают. Поэтому, при достижении некоторого значения \hat{C} , производная “потока” j обращается в ноль. В этот момент времени j достигает макси-

му. При этом, согласно двум первым уравнениям (2) значения \hat{C} и v продолжают возрастать. В результате производная j становится отрицательной – поток внутрь зерна ослабевает. Он быстро спадает до нуля. После этого j_+ в первом уравнении (3) равен нулю и это уравнение приобретает вид: $Mv\hat{C} = d_{\text{ex}}(C_0 - \hat{C}) - rd_{\text{in}}\hat{C}$. Значение \hat{C} относительно медленно опускается до равновесного, соответствующего новому значению r . Физическое содержание процесса на этой стадии таково: раствор выходит из зерна, уменьшая объем v и вынося пропорциональное количество Trg . Поэтому выход раствора не сказывается на изменении концентрации Trg внутри зерна. Концентрация меняется за счет процесса диффузии с внешним раствором и диффузии на поверхность ионного обмена. Система выходит на равновесное состояние и процесс повторяется снова, как было описано выше.

Таким образом, удастся проследить протекание процесса колебаний, анализируя уравнения (2) и (3). Численное моделирование позволяет наглядно просмотреть все стадии процесса, проверить и подтвердить приведенные соображения.

Результаты численного моделирования

Если мы хотим сопоставлять результаты моделирования и экспериментов, то нужно учитывать, что в экспериментах сорбция проводилась на большом количестве зерен одновременно. Так как физические параметры зерен, например, их размеры, несколько различны, то несколько различаются по фазе и их колебания. На рис. 1 представлена суммарная картина колебаний многих зерен, а в результате моделирования мы получаем зависимости от времени для индивидуального зерна.

Поставим задачу следующим образом. Пусть имеется некоторый показатель процесса сорбции одного зерна, который описывается функцией $f(t)$, и мы путем моделирования эту функцию рассчитали. Пусть $f(t)$ имеет вид набора положительных и отрицательных пиков на фоне медленно меняющегося среднего значения. Допустим, что форма колебаний различных зерен одинакова, но масштаб времени, зависящий от размера зерна, различен. Тогда i -е зерно дает вклад в общую суммарную картину процесса равный $f(\mu_i t)$, где μ_i – коэффициент, определяющий масштаб времени для i -го зерна. Пусть общее число зерен N (где N – большое число), а характеристики зерен распре-

делены по нормальному закону: число зерен $n(\mu)$, имеющих значение масштабного коэффициента равным μ , определяется выражением

$$n(\mu) = \frac{N}{\pi^{1/2}\sigma} e^{-(\mu-1)^2/\sigma^2}.$$

Как следует простейшим образом видоизменить найденную нами функцию $f(t)$, чтобы она описывала суммарный эффект

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(\mu_i t),$$

полученный для N зерен?

Рассмотрим отдельный пик функции $f(t)$. Пусть он имеет форму равнобедренного треугольника с высотой h , шириной основания $2\Delta t$ и серединой основания в точке t_1 . Пик возвышается над горизонтальной линией среднего уровня f_{mid} . Таким образом функция $f(t)$ отлична от f_{mid} на участке $t_1 - \Delta t < t < t_1 + \Delta t$. Рассмотрим теперь положение изучаемого пика в момент $t = t_1$ у функции $f(\mu_i t)$. Точка t_1 окажется внутри основания пика функции $f(\mu_i t)$ только для тех μ_i , для которых $|\mu_i t_1 - t_1| < \Delta t$. При этом значение $f(\mu_i t_1) = h(1 - |\mu_i t_1 - t_1|/\Delta t)$. Поэтому суммарный эффект от сложения функций $f(\mu_i t)$ для всех зерен в формирование общего пика будет

$$\begin{aligned} & \int_{t_1 - \Delta t}^{t_1 + \Delta t} n(\mu) f(\mu t_1) d\mu = \\ & = \frac{N}{\pi^{1/2}\sigma} \int_{t_1 - \Delta t}^{t_1 + \Delta t} e^{-(\mu-1)^2/\sigma^2} h \left(1 - \frac{t_1 |\mu - 1|}{\Delta t}\right) d\mu = \\ & = Nh \left[\Phi\left(\frac{\Delta t}{\sigma t_1}\right) - \frac{\Delta t/\sigma t_1}{\pi^{1/2}} (1 - e^{-(\Delta t/\sigma t_1)^2}) \right], \end{aligned}$$

где Φ – интеграл ошибок. Выражение в квадратных скобках показывает степень уменьшения величины пика по сравнению со случаем, когда колебания всех зерен происходили бы синхронно. Следовательно, для сравнения результатов расчетов и опытов мы должны расчетную кривую $f(t)$ трансформировать по формуле

$$f_{\text{com}}(t) = (f(t) - f_{\text{mid}}) F\left(\frac{\Delta t}{\sigma t}\right) + f_{\text{mid}}, \quad (4)$$

где $F(x) = \Phi(x) - \frac{x}{\pi^{1/2}}(1 - e^{-x^2})$. Здесь $f_{\text{com}}(t)$ – кривая, которую следует сопоставлять с экспериментальной, f_{mid} – среднее значение рассчитанной кривой $f(t)$ по участку, включающему пик. Значе-

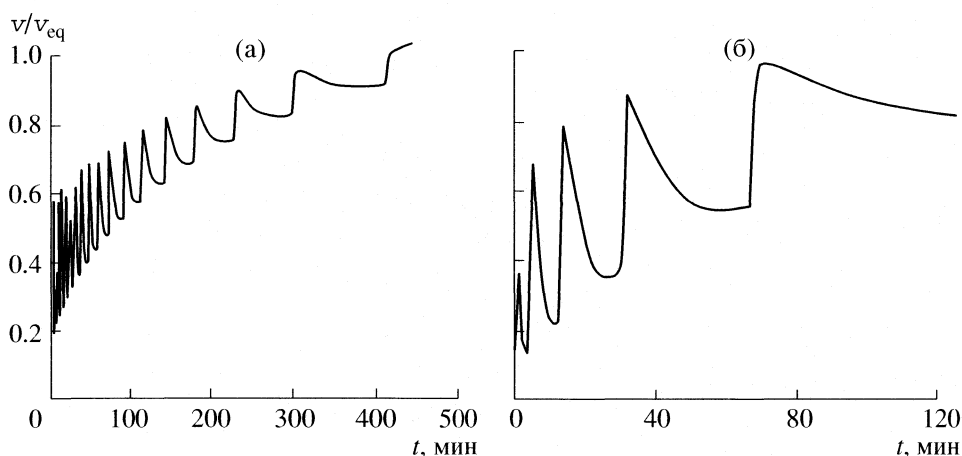


Рис. 3. Зависимости от времени объема внутреннего раствора в зоне, где ионит находится в Трг форме, нормированная на равновесное значение. Обозначения см. текст.

ния Δt и f_{mid} мы оцениваем, имея кривую $f(t)$. Величина σ определяется разбросом размера зерен.

Формула (4), конечно, описывает переход к большому числу зерен лишь приближенно, поскольку мы считали, что форма пиков имеет вид треугольников, а это не всегда справедливо. Но и сама модель (2) учитывает лишь действие важнейших факторов. Поэтому обработка по формуле (4) результатов вычислений, полученных на основе (2), представляется корректной.

Случаи, показанные на рис. 1, различаются величиной рН раствора. Из рис. 1 заметно, что рН влияет на вид кривой сорбции. Это определяется тем, что от рН раствора зависит количество ионов Трг⁺ при постоянной общей концентрации Трг. В случае, соответствующим рис. 1а, количество нейтральных молекул Трг существенно меньше, чем в случае, отраженном на рис. 1б.

При моделировании мы можем учесть изменение рН раствора разными способами. Можно ввести в модель дополнительные уравнения, описывающие перераспределение ионов Н⁺ и их ассоциацию с молекулами Трг. Но в нашей, достаточно упрощенной модели процесса, можно поступать иначе. А именно, как говорилось выше, с точки зрения баланса вещества, ионный обмен Н⁺ на Трг-Н⁺ сводится к “извлечению” из раствора нейтральных молекул Трг и “осаждению” их в составе иона на функциональной группе сорбента. Подход нейтральных молекул Трг к сечению $x \approx L$ определяет скорость продвижения фронта ионного обмена. Поэтому, стремясь учесть влияние рН раствора, под С в модели (2) будем понимать концентрацию Трг только в молекулярном виде. Тогда при расчетах постоянному значению суммарного количества аминокислоты в растворе мы должны сопоставлять различное значение концентрации С₀ в модели, в зависимости от рН раствора.

Численные расчеты проводились как для случая плоского слоя, так и для сферического зерна. На рис. 3 представлены результаты некоторых расчетов, проведенных на основе модели (2), с дальнейшей их обработкой по формуле (4). Приведенные кривые описывают изменение V/V_{eq} во времени, где V – объем внутреннего раствора в слое, где уже произошел ионный обмен и сорбент находится в Трг форме, а V_{eq} – равновесное значение V . Кривые на рис. 3 получены при следующих значениях параметров: рис. 3а – $C_0 = 0.004$ моль/л, $D_{\text{in}} = 1.5 \times 10^{-7}$ см²/с, $D_{\text{ex}} = 0.5 \times 10^{-7}$ см²/с, $\beta = 7 \times 10^{-7}$ см²/с, $a_{\Sigma} = 1$ моль/л, $\sigma = 0.1$, функция $w(C)$ линейная, $\alpha = 400$ л/моль; рис. 3б – $C_0 = 0.01$ моль/л, остальные параметры те же.

Случай рассмотренный на рис. 3а отличается от рис. 3б только тем, что расчеты проводились при меньшем значении C_0 . Эти случаи имитируют сорбцию из двух растворов одинаковой суммарной концентрации Трг, равной 0.01 моль/л, но разных рН. Рис. 3а соответствует меньшей концентрации Трг в молекулярном виде, т.е. большему значению рН раствора. В этом смысле рис. 3а имитирует ситуацию, показанную на рис. 1а, а рис. 3б – на рис. 1б. Просматривается хорошее совпадение, как общего характера кривых, так и масштабов времени между соответствующими случаями на рис. 1 и 3.

Подводя общие итоги работы, можем констатировать, что в случае сорбции аминокислот на зернах, удастся достаточно простой моделью описать процесс и объяснить возникновение колебаний, установив положительную обратную связь между величинами потоков раствора и концентрациями компонентов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-01-00200-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карнов С.И., Матвеева М.В., Селеменов В.Ф. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 266.
2. Карнов С.И., Матвеева М.В., Селеменов В.Ф. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Вып. 3. С. 380.
3. Карнов С.И., Матвеева М.В., Селеменов В.Ф. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 2. С. 198.
4. Тихонов Н.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. № 6. С. 779.
5. Муравьев Д.Н., Обрезков О.Н. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 2. С. 396.
6. Селеменов В.Ф., Загородний А.А., Углянская и др. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 6. С. 1555.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.182.644:541.183.24

СОРБЦИЯ ФОСФАТ-ИОНОВ НА ОКСИГИДРОКСИДАХ Fe(III), Zr(IV)
И Cr(III) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2007 г. С. И. Печенюк, Ю. П. Семушина

Российская академия наук, Кольский научный центр

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Апатиты

E-mail: semushina@chemy.kolascnet.ru

Поступила в редакцию 01.06.2006 г.

Изучено влияние хлорид- и сульфат-ионов на адсорбцию фосфат-ионов из водных растворов при ионной силе 0.5 на гидрогелях оксигидроксидов Fe(III), Zr(IV) и Cr(III). Найдено, что, несмотря на высокую концентрацию, хлорид- и сульфат-ионы не препятствуют адсорбции фосфата на гидрогелях, а лишь несколько изменяют форму изотермы. В области равновесных концентраций 30–50 ммоль фосфата/л на всех изотермах для ферро- и цирконогелей выявлены признаки образования второго адсорбционного слоя (двухступенчатая изотерма). Установлено, что обе ступени удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра. Вычислены величины максимальной адсорбции и адсорбционные константы. Показано, что для хромогелей при введении электролита резко снижается скорость установления адсорбционного равновесия.

В работе [1] нами были получены изотермы адсорбции HPO_4^{2-} -ионов на свежесаженных гидрогелях оксигидроксидов (ОГ) железа(III) и циркония(IV) из водных растворов в области концентраций фосфат-ионов 1–60 ммоль/л и pH осаждения 4–13. Было установлено, что адсорбция фосфат-ионов во всей изучаемой области pH осаждения ($\text{pH}_{\text{ос}}$) удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра. Полученные результаты совсем не тривиальны, поскольку рыхлая, практически бесструктурная, сильно обводненная поверхность гидрогелей отнюдь не соответствует исходным условиям теории Ленгмюра. Однако такие примеры известны, например, для адсорбции оксалат-ионов хромогелем [2]. В связи с этим интересно выяснить, сохраняются ли ранее полученные закономерности адсорбции HPO_4^{2-} -ионов на свежесаженных гидрогелях оксигидроксидов (ОГ) железа(III), циркония(IV) и хрома(III) в присутствии фоновых электролитов NaCl и Na_2SO_4 , и каким образом ионный фон влияет на адсорбцию HPO_4^{2-} -ионов.

В настоящей работе изучена адсорбция HPO_4^{2-} -ионов на свежесаженных гидрогелях ОГ железа(III), циркония(IV) с pH осаждения ($\text{pH}_{\text{ос}}$) 4, 9 и 13 и хрома(III) с $\text{pH}_{\text{ос}}$ 12 в зависимости от концентрации фосфата в интервале $(1-80) \times 10^{-3}$ моль/л (изотермы адсорбции) в присутствии фоновых электролитов NaCl и Na_2SO_4 с ионной силой 0.5. ОГ железа(III), циркония(IV) и

хрома(III) находились в периоде метастабильности [3] и имели удельную поверхность 600, 400 и 900 м²/г [4] соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления гидрогелей ОГ использовали ранее описанный нами [5] способ быстрого щелочного гидролиза водных растворов FeCl_3 и CrCl_3 . Для получения каждого образца использовали aliquоту исходного раствора, соответствующую ~0.01 М ОГ. Гели ОГ циркония в количестве ~0.01 М получали растворением соответствующей навески $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде. Гидрогели осаждали при определенном $\text{pH}_{\text{ос}}$, прибавляя к разбавленной aliquоте раствора соли раствор NaOH до тех пор, пока заданное значение $\text{pH}_{\text{ос}}$ не оставалось постоянным в течение ~5 мин. После осаждения гель отделяли от маточного раствора и трижды промывали дистиллированной водой методом декантации с помощью центрифуги с $n = 2000$ об/мин (угловой ротор центрифуги ОПн-8, минимальное ускорение 1400, максимальное – 4000 м/с²). Полученные таким образом гидрогели использовали в экспериментах непосредственно в виде суспензии.

Адсорбцию анионов изучали в статических условиях. Для приготовления растворов адсорбатов использовали растворы Na_2HPO_4 . Интервал концентраций адсорбата составлял $(1-80) \times 10^{-3}$ моль/л. В качестве ионного фона использовали растворы NaCl и Na_2SO_4 с концентрациями 4 и 1.0 моль/л соот-

Таблица 1. Параметры уравнения Ленгмюра (A , моль-центр/г; K , л/моль) для адсорбции (1 и 2 – первый и второй адсорбционные слои) фосфат-ионов на гидрогелях ОГ Fe(III)

рН	1		2		1		2		1		2	
	без фона				NaCl				Na ₂ SO ₄			
	$A_{\max} \times 10^3$	K	$A_{\max} \times 10^3$	K	$A_{\max} \times 10^3$	K	$A_{\max} \times 10^3$	K	$A_{\max} \times 10^3$	K	$A_{\max} \times 10^3$	K
4	3.66	2482	–	–	5.51	1800	–	–	4.25	3092	–	–
9	2.26	1188	–	–	3.62	1221	5.97	42	2.88	1014	2.99	511
13	0.92	1765	–	–	2.63	1677	–	–	2.05	2025	2.76	29

Таблица 2. Параметры уравнения Ленгмюра (A , моль-центр/г; K , л/моль) для адсорбции (в слоях 1 и 2) фосфат-ионов на гидрогелях ОГ Zr(IV)

рН	1		2		1		2		1		2	
	без фона				NaCl				Na ₂ SO ₄			
	$A_{\max} \times 10^3$	K	$A_{\max} \times 10^3$	K	$A_{\max} \times 10^3$	K	$A_{\max} \times 10^3$	K	$A_{\max} \times 10^3$	K	$A_{\max} \times 10^3$	K
4	3.20	>10 ⁴	5.91	104	4.41	>10 ⁴	6.27	133	6.15	2973	–	–
9	4.10	756	7.72	35	4.49	2658	–	–	4.10	1063	–	–
13	3.18	1027	–	–	4.65	1695	–	–	4.65	516	–	–

ветственно, которые разбавляли до необходимых концентраций для получения ионной силы 0.5 в конечном объеме раствора адсорбата.

Отмытый гель репульпировали в воде, разбавляли в мерной колбе до 100 мл и вносили в раствор, содержащий алиquotы исходного раствора адсорбата и фонового электролита, разбавленные до 150 мл. Суммарный объем суспензии составлял 250 мл. Установление равновесия контролировали по изменению концентрации сорбата в растворе. Пробы суспензии из системы отбирали трижды, чтобы избежать ошибки, связанной с неправильным определением времени установления равновесия τ_p . Для систем с хромогелем, в которых равновесие устанавливается медленно, пробы отбирали до тех пор, пока концентрация не приобретала постоянное значение. Пробы фильтровали через фильтр “синяя лента” и определяли в фильтрате остаточное содержание сорбата (равновесную концентрацию c_p , моль/л) спектрофотометрическим методом [6] на спектрофотометре СФ-26ЛОМО. Величину адсорбции рассчитывали по формуле:

$$A, \text{ моль/г} = (c_{\text{исх}} - c_p)V/m, \quad (1)$$

где m – масса сорбента, г. Во всех случаях контролировали также рН исходного раствора адсорбата и суспензии.

Все измерения рН проводили на иономере И.130.2М.1 со стеклянным электродом ЭСЛ-63-07 и вспомогательным электродом ЭВЛ-1М3.1. Оба электрода погружали в реакционную смесь. Ад-

сорбционное “псевдоравновесие”¹ в изучаемых системах устанавливается с различной скоростью: на гелях свежесажженных ОГ железа и циркония изучаемые анионы адсорбируются быстро, сорбционное равновесие устанавливается менее чем за 10 мин при постоянном перемешивании и комнатной (18–20°C) температуре. На гелях свежесажженного ОГ хрома равновесие устанавливается от нескольких суток до недели, поэтому эксперименты проводили при 50°C, при этом равновесие достигалось за 24 ч. Как и в работе [1], относительная погрешность определения величины адсорбции составляла 20%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1, 2 и на рис. 1, 2 приведены характеристики изотерм адсорбции фосфат-ионов из растворов Na₂HPO₄ гидрогелями ОГ железа(III) и циркония(IV) в присутствии и в отсутствие фоновых электролитов. Немногочисленные данные для хромогелей приводятся в табл. 3 и на рис. 3. Поскольку в зависимости от рН суспензии фосфат-ионы протонируются по-разному и, следовательно, обладают разными зарядами, они должны занимать разное количество монодентатных сорбционных центров, поэтому для удобства

¹ Измеренные величины сорбции на гидрогелях ОГ не являются равновесными, так как неравновесны сами аморфные ОГ-фазы. Изучаемые нами гидрогели ОГ имеют [3] длительные периоды метастабильности, которые позволяют нам проводить “псевдоравновесные” измерения.

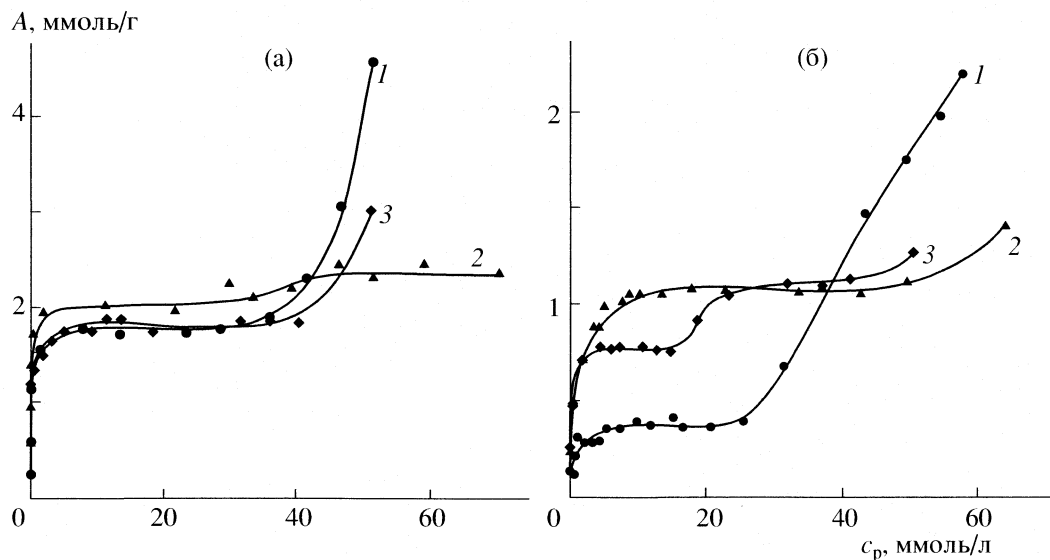


Рис. 1. Изотермы адсорбции HPO_4^{2-} -ионов из растворов на феррогелях при различных pH осаждения: а – 4, б – 13; ионный фон: 1 – без фона, 2 – 0.5 М NaCl, 3 – 0.167 М Na_2SO_4 .

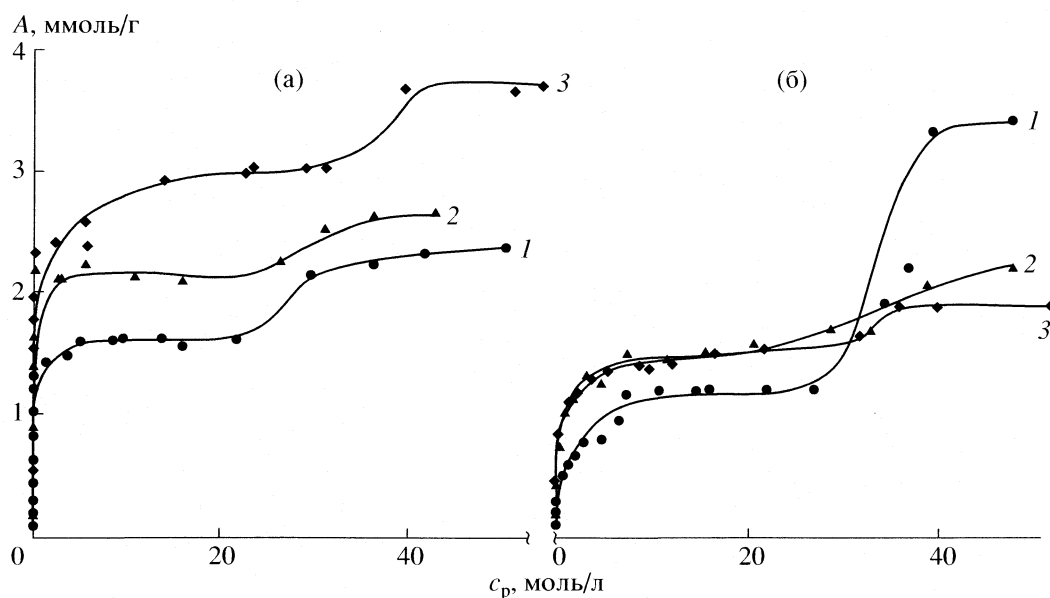


Рис. 2. Изотермы адсорбции HPO_4^{2-} -ионов из растворов на цирконогелях; обозначения см. рис. 1.

сравнения величины A_{max} в таблицах выражены в моль-центрах/г (1 моль-центр – количество монодентатных сорбционных центров, равное числу Авогадро), тогда как величины A на рисунках – в ммоль/г.

Вследствие большого объема данных мы не можем привести значения pH суспензии, измеренные в ходе адсорбционных экспериментов, но общая закономерность изменения pH для всех трех гелей такова. При pH_{oc} 4 величина pH суспензии

несколько выше 4 за счет поглощения протонов из раствора ионами HPO_4^{2-} с образованием формы HPO_4^{2-} , и с увеличением исходной концентрации доходит до ~8, что отвечает сосуществованию форм HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- в различных соотношениях [1]. При pH_{oc} 9 значение pH суспензии во всем интервале исходных концентраций находится в пределах 9.5–10, что отвечает доминирова-

Таблица 3. Параметры уравнения Ленгмюра (A , моль-центр/г; K , л/моль) для адсорбции фосфат-ионов на гидрогеле ОГ Cr(IV) с pH_{oc} 12

Ионный фон	$A_{max} \times 10^3$	K
Без фона	5.18	100
0.5 M NaCl	5.71	265
0.167 M Na ₂ SO ₄	5.15	356

нию формы HPO_4^{2-} [1]. При pH_{oc} 13 величина pH суспензии немного ниже 13 за счет кислотной диссоциации HPO_4^{2-} и находится в пределах 12–11, что отвечает сосуществованию форм HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} [1]. Для каждой экспериментальной точки было рассчитано соотношение протонированных форм фосфат-иона (схема расчетов приведена в работе [1]), а исходя из этого – адсорбция в моль-центрах/г. Формы изотерм для адсорбции, выраженной в моль/г и моль-центрах/г, подобны, но во втором случае изотерма более точно описывается уравнением Ленгмюра.

Без фона в расширенном до 80–100 ммоль/л интервале исходных концентраций гидрофосфата практически для всех pH_{oc} наблюдаются изотермы адсорбции типа 3Н или 4Н по классификации Джайлса [7] (рис. 1 и табл. 1, 2), а в присутствии фонового электролита получают гораздо более сглаженные изотермы, форма которых приближена к типу 3Н или 2L. Можно считать, что второй адсорбционный слой образуется во всех случаях, но величины псевдоравновесных концентраций, при которых начинается вторая ступень изотермы, сильно различаются в зависимости от природы фона и pH_{oc} . Поэтому, напри-

мер, на феррогелях в хлоридной среде при pH_{oc} 4 и 13 и на цирконогеле в сульфатной среде при pH_{oc} 4 (рис. 1, 2) вторую ступень трудно обрисовать вследствие высокой экспериментальной погрешности определения высоких концентраций фосфата. Имеют также место случаи, когда первая и вторая ступени изотермы сильно сближены. В тех случаях, когда два участка изотермы хорошо обрисованы, нам удалось приближенно обработать каждую ступень отдельно по преобразованному уравнению Ленгмюра:

$$\frac{c}{A} = \frac{c}{A_{max}} + \frac{1}{A_{max}K} \quad (2)$$

и оценить величины K и A .

Из табл. 1 и 2 видно также, что для феррогелей величина A_{max} для первого слоя везде уменьшается с ростом pH_{oc} , а значение K проходит через минимум при pH_{oc} 9 (в области $pH_{ТНЗ}$) и снова возрастает при pH_{oc} 13. Заметим, что в обеих областях поверхность геля заряжена, и имеет место протолитическое взаимодействие гидрофосфат-ионов с поверхностью. Для цирконогелей эта закономерность выражена гораздо слабее. Следующее наблюдение, общее для ферро- и цирконогелей: в отсутствие ионного фона второй адсорбционный слой отстоит далеко от первого, т.е. различие значений A_{max} велико. В присутствии NaCl различие уменьшается, а в присутствии сульфатного фона практически исчезает. Это явление согласуется с общепринятым в коллоидной химии представлением о том, что с увеличением ионной силы двойной электрический слой сжимается [8].

Адсорбцию гидрофосфат-ионов в присутствии ионного фона правильнее всего будет называть конкурентной, так как установлено, что даже одновалентный анион Cl^- обладает заметным сред-

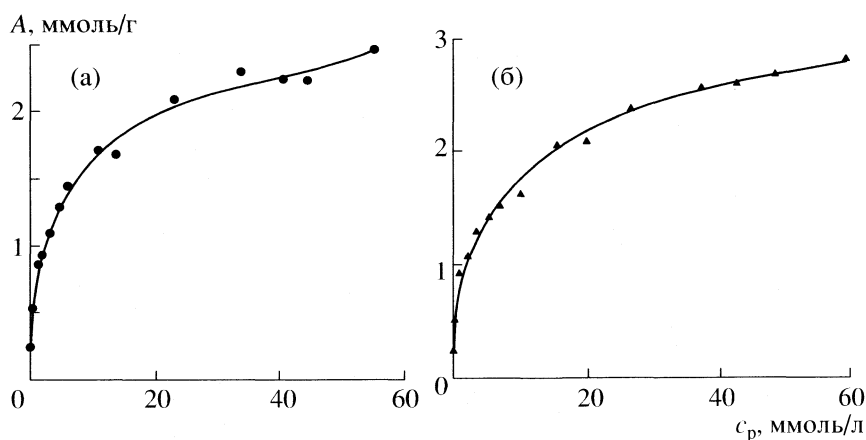


Рис. 3. Изотермы адсорбции HPO_4^{2-} -ионов на свежесаживаемом хромогеле с pH_{oc} 12, полученные при 50°C в присутствии постороннего ионного фона: а – 0.167 M Na₂SO₄, б – 0.5 M NaCl.

ством к оксидным адсорбентам [9], а двухвалентные анионы (сульфат, оксалат, цитрат) вообще часто используются как адсорбаты в работах по конкурентной адсорбции [10–12]. Адсорбция в работе [10], как, впрочем, и в [11, 12], проводится на гетите, а не на аморфном ОГ железа(III) или циркония(IV), и в области значительно более низких концентраций как фосфата, так и сульфата (фосфата – не выше 10^{-4} , а сульфата – не выше 10^{-3} моль/л). Авторы [10] зафиксировали значительное снижение сорбции сульфата на фоне фосфата и лишь незначительное снижение сорбции фосфата на фоне сульфата. В нашем случае видно (табл. 1, 2; рис. 1, 2), что в присутствии сульфат-ионов при ионной силе 0.5 либо не наблюдается снижения адсорбции фосфата, либо наблюдается даже некоторое повышение адсорбции. При этом увеличиваются и сорбционные константы. В присутствии хлорид-ионов, обладающих еще меньшим сродством к гелям ОГМ, наблюдается то же явление при тех же порядках величины. Следовательно, сродство фосфат-ионов к гелям ОГМ настолько превышает сродство хлорид- и сульфат-ионов, что обнаружить влияние их на адсорбцию фосфата просто невозможно.

Все полученные для фосфат-ионов изотермы адсорбции представляют собой так называемые “изотермы высокого сродства” [13]. Это означает, что гидрогели Fe(III) и Zr(IV) обладают высокой избирательностью по отношению к фосфат-ионам, и в области неполного заполнения первого адсорбционного слоя, возможно, происходит хемосорбция фосфат-ионов, в согласии с предположением о протолитическом характере взаимодействия [1].

Образование второго адсорбционного слоя фосфат-ионов на гидрогелях несколько неожиданно, однако, нам известны примеры, образования в аналогичных случаях сложных кластеров арсенат-ионов, фрагменты которых могут выступать в роли второго адсорбционного слоя [14]. Арсенат-ионы – аналоги фосфат-ионов по составу и кислотно-основным свойствам, и отличаются от них лишь значительно большей поляризуемостью. Однако при таком высоком сродстве к сорбенту, которое мы наблюдаем, даже жесткие фосфат-ионы, могут, очевидно, присоединяться за счет остаточного адсорбционного потенциала, которым обладает однослойно заполненная поверхность гидрогелей Fe(III) и Zr(IV).

Мы уже неоднократно отмечали [3, 15, 16], что хромогель как адсорбент имеет значительные отличия от ферро- и цирконогелей. Прежде всего, скорость установления адсорбционного псевдоравновесия на хромогелях на порядок величины ниже, чем на ферро- и цирконогелях, хотя удельная поверхность хромогеля значительно выше. Кроме того, скорость адсорбции фосфат-ионов

на хромогелях отличается заметной температурной зависимостью [15], не наблюдаемой для ферро- и цирконогелей. На рис. 3 представлены изотермы адсорбции фосфат-ионов на хромогелях с $r_{H_{oc}} 12$, полученные при 50°C . Мы были вынуждены повысить температуру в связи с тем, что скорость установления адсорбционного псевдоравновесия на хромогелях при введении ионного фона сильно снизилась, и даже при 50°C каждую точку пришлось выдерживать 24 ч. Поскольку эксперименты с такой скоростью адсорбции отличаются повышенной погрешностью, а полученные изотермы в целом удовлетворительно описываются уравнением (2) и отличаются значительно меньшей крутизной, чем соответствующие изотермы для ферро- и цирконогелей, мы не считали необходимым выделять на них первую и вторую ступени. К тому же, при попытках сделать это величины A_{max} очень мало отличаются, свидетельствуя о том, что мы имеем дело только с одним слоем. При такой малой скорости адсорбции, вероятно, и не следует ожидать образования второго адсорбционного слоя.

Из табл. 3 видно, что ионный фон мало влияет как на максимальную адсорбцию, так и на величину константы, его присутствие отражается главным образом на скорости процесса. Поведение хромогеля сильно отличается от поведения ферро- и цирконогелей, что мы отмечали и ранее [3, 15, 16].

Таким образом, при адсорбции на гидрогелях присутствие ионного фона (конкурирующих ионов) не является препятствием для адсорбции фосфат-ионов на поверхности ферро- и цирконогелей, но хромогель в этом отношении значительно им уступает, и причина этого – во влиянии конкурирующих ионов на кинетику адсорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта “Ведущие научные школы” № НШ-4383.2006.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Кузьмич Л.Ф. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 8. С. 1736.
2. Degenhardt J., McQuillan A.J. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 311. P. 179.
3. Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Семушин В.В. и др. // Сб. Наука и развитие технобиосферы Заполярья. Опыт и вызовы времени. Мат-лы междунар. конф. Апатиты, 2005. С. 118.
4. Печенюк С.И., Матвеев С.И., Семушин В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 9. С. 1505.
5. Печенюк С.И., Рогачев Д.Л., Касиков А.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 2. С. 311.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. 976 с.

7. *Giles Ch.H., Smith D.* // J. Colloid Interface Sci. 1974. V. 47. № 3. P. 755.
8. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. 400 с.
9. *Rietra R.P.J.J., Hiemstra T., van Rjemsdijk W.H.* // J. Colloid and Interface Sci. 2000. V. 229. P. 199.
10. *Geelhoed J.S., Hiemstra T., van Rjemsdijk W.H.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. P. 2389.
11. *Mesure K., Fish W.* // Environ. Sci. Technol. 1992. V. 26. P. 2357.
12. *Geelhoed J.S., Hiemstra T., van Rjemsdijk W.H.* // Environ. Sci. Technol. 1998. V. 32. P. 2119.
13. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Д. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. 488 с.
14. *Sherman D.M., Randall S.R.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. P. 4223.
15. *Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Иванов Ю.В.* // Изв. Челябинского науч. центра. Химия и биоэкология. 2004. Вып. 3(24). С. 62.
16. *Печенюк С.И., Иванов Ю.В., Семушина Ю.П.* // Журн. неорганической химии. 2006. № 2. С. 233.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 546.941

**ИЗМЕНЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ
ПАЛЛАДИЕВОЙ ЧЕРНИ В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ
ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

© 2007 г. О. В. Белоусов*, Л. И. Дорохова*, Л. А. Соловьев*, С. М. Жарков**

Российская академия наук, Сибирское отделение

**Институт химии и химической технологии, Красноярск*

*** Институт физики, Красноярск*

E-mail: ov_bel@icct.ru

Поступила в редакцию 13.06.2006 г.

Методами электронной просвечивающей микроскопии и рентгеновского дифракционного анализа детально изучен процесс укрупнения палладиевой черни при 130 и 180°C. Установлено, что в растворах соляной кислоты происходит растворение металлического палладия, связанное с наличием хемосорбированного кислорода. Предложен способ удаления кислорода с поверхности палладиевой черни без заметных изменений ее структурных характеристик.

Интерес к поведению высокодисперсных материалов в последнее время привлекает все большее внимание со стороны различных групп исследователей, что связано с наличием весьма необычных свойств, которые коррелируют с дисперсностью указанных материалов. Уникальные свойства высокодисперсных материалов, в частности металлов платиновой группы, привели к решению ряда практических задач в гетерогенном катализе, электронной промышленности. Спектр работ, относящихся к теме нанодисперсных систем благородных металлов, достаточно широк. В качестве примера можно выделить ряд обзоров [1–6], в которых рассматриваются проблемы синтеза с заданной структурой, их строение и физико-химические свойства.

В ряду наиболее используемых мелкодисперсных материалов немаловажное место занимает металлический палладий. Ранее в работе [7] было установлено, что палладиевая чернь укрупняется в растворах одноименных ионов, и на базе полученных результатов был предложен механизм роста кристаллитов, адекватно описывающий происходящие процессы.

Авторами [7] показано, что укрупнения кристаллитов палладиевой черни не наблюдается, если в растворе нет ионов палладия. Наряду с этим фактом необходимо подчеркнуть, что высокодисперсный палладий частично растворяется в соляной кислоте. Подобное явление для высокодисперсных порошков металлов платиновой группы упоминалось в ряде работ [8–10]. На основе этого явления авторами [10] предложено оценивать дисперсность платины в катализаторах по количеству “растворимой” формы металла.

Цель настоящей работы заключалась в детальном исследовании процессов укрупнения палладиевой черни, ее поведения в растворах соляной кислоты при повышенных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез палладиевой черни проводили согласно методике, приведенной в работе [7]. Растворы двухвалентного палладия готовили растворением соответствующего количества хлорида палладия в 1 М HCl (в этом случае палладий находится в растворе в виде комплексного иона $[PdCl_4]^{2-}$). Концентрацию палладия(II) определяли атомно-абсорбционным и спектрофотометрическим методами. Количество металлического палладия определяли весовым анализом. Критерием правильности выполняемых операций (разделение фаз, количественное определение элементов в растворе и твердой фазе) служило совпадение в пределах 2% суммарного содержания палладия до и после проведения экспериментов. Соляную кислоту использовали квалификации “ос.ч. 20-4”. Гидразин солянокислый – квалификации “ч.д.а.”.

Методика проведения экспериментов при повышенных температурах была следующая. В кварцевый автоклав, конструкция которого подробно описана в [11], заливали 1 М раствор соляной кислоты или солянокислый раствор хлорида палладия(II). Во фторопластовую чашечку загружали навеску палладиевой черни. Автоклав помещали в камеру, заполненную аргоном, через раствор барботировали аргон в течение 50 мин. Затем автоклав герметизировали и в вертикальном положении вставляли в отверстие вала воздушного термостата, нагретого до требуемой

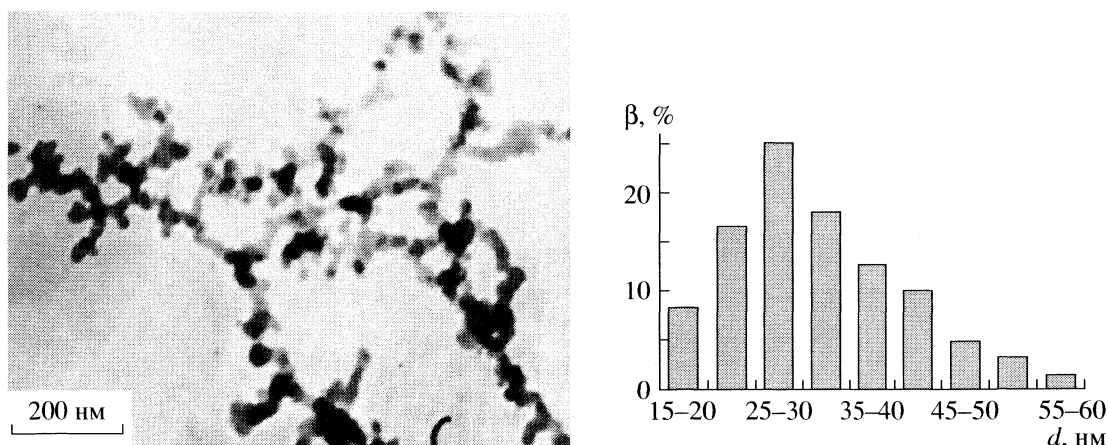


Рис. 1. Фрагмент изображения исходной палладиевой черни и распределение частиц по размерам (β – доля частиц).

температуры. Через 20 мин включали перемешивание. При такой процедуре твердая и жидкая фазы нагреваются порознь до заданной температуры, а затем приводятся в контакт. По истечении требуемого времени автоклав быстро охлаждали. Осадок отделяли от раствора, многократно промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ион, высушивали до постоянной массы при 80°C под вакуумом и взвешивали.

Рентгеновские дифракционные данные получали на порошковом дифрактометре ДРОН-4М. Микроструктурные характеристики материалов определяли с помощью полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвельда [12]. Полнопрофильное уточнение проводили методом минимизации производной разности [13]. При моделировании профиля рентгенограммы использовали функцию ТСН-pseudo-Voigt [14], которая позволяет учитывать влияние на форму пиков приборной составляющей, микронапряжений и размера кристаллитов. Для определения приборного уширения использовали рентгенограмму крупнокристаллического образца корунда. Для учета дополнительного анизотропного уширения вследствие наличия ошибок упаковки применяли методику, описанную в работе [15].

Микроструктуру (размеры и морфологию частиц) образцов исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа ПРЭМ-200 (при ускоряющем напряжении 100 кВ). Образцы мелкодисперсного палладия препарировали для электронно-микроскопических исследований путем диспергирования порошка в дистиллированной воде с помощью ультразвукового диспергатора (УЗДН-А) в течение 5 мин. После этого полученную взвесь порошка в воде распыляли с помощью ультразвукового диспергатора на коллоидную пленку-подложку (толщиной ~ 10 нм), высаженную на медную электронно-микроскопи-

ческую просмотровую сеточку. Абсолютное значение электронно-микроскопических увеличений определяли по тест-объекту 1200 лин/мм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нормированный на объем средний размер кристаллита, определенный в результате полнопрофильного уточнения, для исходной палладиевой черни составляет ~ 40 нм. На рис. 1 приведены фрагмент изображения исходной черни, синтезированной по методике [7], и распределение частиц по размерам.

Частицы палладия имеют среднеобъемный размер ~ 39 нм, что хорошо согласуется с данными, полученными при помощи рентгеновского дифракционного анализа. Это свидетельствует о том, что частицы палладия имеют преимущественно моноблочную структуру. В целом частицы имеют форму, близкую к сферической, и агрегированы между собой в достаточно длинные цепочки. Авторы работы [16] методом высоко разрешающей электронной микроскопии показали, что платиновая чернь представляет собой агрегированные в цепи кристаллиты. При этом следует отметить, что условия синтеза (тип восстановителя, температурный диапазон, pH среды и т.д.) идентичны условиям синтеза, использованным в настоящей работе. Отношение, рассчитанное по формуле [17],

$$\Pi = \bar{d}_{\text{сч}} / \bar{d}_{\text{см}}, \quad (1)$$

где $\bar{d}_{\text{сч}}$ и $\bar{d}_{\text{см}}$ – среднечисленный и среднемассовый размер частиц соответственно, служит критерием полидисперсности образца. Для случая исходной черни величина полидисперсности (Π) составила 0.87.

При контакте палладиевой черни с солянокислыми растворами хлорида палладия(II) наблюда-

ется увеличение размеров кристаллитов по всем направлениям, происходящее примерно с одинаковой скоростью. Скорость укрупнения зависит от температуры. Так, при 180°C через 60 мин интегральная ширина дифракционных линий близка к интегральной ширине стандарта, т.е. к величине, обусловленной инструментальными факторами. При этом рентгенографически не зафиксировано зависимости скорости укрупнения кристаллитов от концентрации палладия(II) в диапазоне от 1×10^{-3} до 5×10^{-2} моль/л.

После 60 мин контакта палладиевой черни с солянокислым раствором хлорида палладия при 130°C цепи становятся короче по сравнению с исходной чернью, а средний численный размер увеличивается до 65 нм. В диапазоне 45–90 нм лежит ~90% частиц, причем наблюдается достаточно широкий максимум распределения. По рентгенографическим данным размер кристаллитов ~60 нм. Отношение среднечисленного размера к среднеповерхностному для этого материала равно 0.71, что свидетельствует о возрастании полидисперсности системы.

В результате укрупнения черни при 180°C в течение 1 ч размеры частиц увеличиваются по сравнению с полученными при 130°C. Среднеобъемный размер достигает 200 нм, частицы менее 70 нм не обнаруживаются, при этом полидисперсность увеличивается до 0.60, и происходит дальнейшее укорачивание цепей, длина которых уже не превышает 20 звеньев. Таким образом, данные электронной микроскопии и рентгеновского дифракционного анализа указывают, что в результате контакта палладиевой черни с одноименными ионами происходит рост кристаллитов и частиц палладия, уменьшается длина цепей, и возрастает полидисперсность.

При увеличении времени укрупнения палладиевой черни до 6 ч наблюдается дальнейший рост частиц, средний размер которых достигает 750 нм. При этом полидисперсность уменьшается до 0.86, что связано, по-видимому, с выравниванием энергетической неравноценности частиц. Таким образом, варьируя температуру, время, а следовательно, и скорость процесса, можно целенаправленно изменять размеры частиц палладиевой черни в широких пределах.

В работе [7] установлено, что в отсутствие ионов палладия в растворе укрупнения кристаллитов не наблюдается. Однако необходимо подчеркнуть, что палладиевая чернь частично растворяется в соляной кислоте. Ранее процесс частичного растворения высокодисперсной платины описан в ряде работ [8–10], причем растворение наблюдалось даже в тех случаях, когда проводилось тщательное удаление кислорода воздуха из газовой фазы и раствора. Авторы [10] на основе этого явления предложили оценивать дисперсность плати-

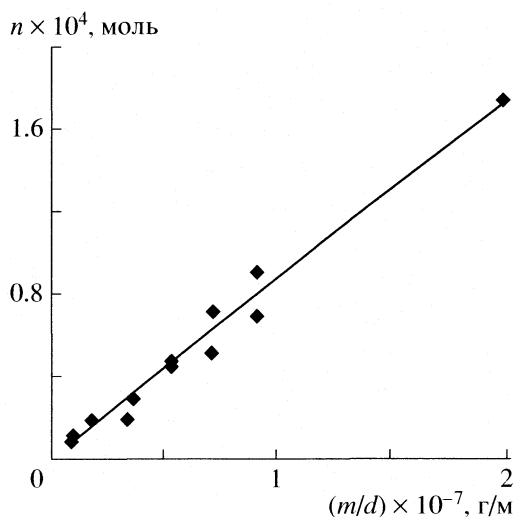


Рис. 2. Зависимость числа молей двухвалентного палладия в растворе (n) от отношения навески к диаметру частиц (m/d).

ны в катализаторах. Мы выяснили, что процесс частичного растворения палладия в растворе 1 М соляной кислоты в среде аргона при 130°C завершается за 15 мин, а при 25–30°C – в течение 1 ч. Количество растворенной палладиевой черни четко коррелирует с ее площадью поверхности, растворимости порошков, имеющих одинаковые структурные характеристики, в пределах ошибок определения совпадают.

Наиболее вероятным объяснением этого факта может служить наличие хемосорбированного кислорода на поверхности черни, о чем свидетельствуют данные рис. 2, которые хорошо описываются следующим уравнением:

$$2c_{\text{Pd(II)}}V = \alpha m/d\rho, \quad (2)$$

где $c_{\text{Pd(II)}}$ – увеличение концентрации палладия(II) в растворе соляной кислоты, V – объем раствора; ρ – плотность палладия(0); m – масса навески палладия(0) (варьировалась в диапазоне от 50 до 550 мг); d – диаметр частиц (28, 60 и 200 нм); α – количество кислорода, адсорбированного на единице площади. Найденное значение α удовлетворительно согласуется с данными [18].

Для предотвращения появления в растворе ионов палладия использовали два способа. В первом случае в автоклав вводили 1.5-кратный избыток солянокислого гидразина по отношению к среднему количеству растворяемого металла; во втором – использовали чернь, предварительно обработанную раствором соляной кислоты по выше описанному способу. И в том, и в другом случаях двухвалентного палладия в растворе не обнаружили. Рентгенографические исследования твердой фазы показали, что изменения интегральной ширины дифракционных линий не про-

исходят в течение длительного времени (~12 ч) ни при 130, ни при 180°C. Электронно-микроскопическим методом также не обнаружены изменения в размерах и морфологии частиц.

Подчеркнем, что изменение размеров и морфологии частиц палладиевой черни свидетельствует в пользу электрохимического механизма процесса перекристаллизации, предложенного в [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 300.
2. Губин С.П., Кокиаров Ю.А., Хомутов Г.Б. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539.
3. Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Там же. 2001. Т. 70. № 4. С. 330.
4. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Там же. 2001. Т. 70. № 4. С. 307.
5. Bonnetmann H., Waldofner N. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 1115.
6. Van Rheeunen P.R., McKelvy M.J., Glaunsinger W.S. // J. Solid State Chem. 1987. V. 67. № 1. P. 151.
7. Коваленко Н.Л., Белоусов О.В., Дорохова Л.И., Жарков С.М. // Журн. неорганической химии. 1995. Т. 40. № 4. С. 678.
8. Ginstrop O., Leden I. // Acta Chem. Scand. 1967. V. 21. № 10. P. 2689.
9. Бимшиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. М.: Мир, 1969. 400 с.
10. Лукьянова З.В., Шехобалова В.И., Боронин В.С. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 2. С. 410.
11. Коваленко Н.Л., Белоусов О.В., Дорохова Л.И. // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 7. С. 1074.
12. Rietveld H.M. // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. № 2. P. 65.
13. Solovyov L.A. // Ibid. 2004. V. 37. № 5. P. 743.
14. Thompson P., Cox D.E., Hastings J.B. // Ibid. 1987. V. 20. № 2. P. 79.
15. Solovyov L.A. // Ibid. 2000. V. 33. № 1. P. 338.
16. Long N.J., Marzke R.F., McKelvy M.J., Glaunsinger W.S. // Ultramicroscopy. 1986. V. 20. № 1. P. 15.
17. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982. 400 с.
18. Буянова Н.Е., Карнаухова А.П. // Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1976. С. 131.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 66.065.5:548.527

**ДВИЖЕНИЕ АГЛОМЕРАТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ
ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ МЕТАНА**

© 2007 г. И. В. Мелихов*, Ю. Ф. Макогон**, Е. Ф. Симонов*, В. Е. Божевольнов*

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

**Petroleum Engineering Department Texas A@M
University College Station

E-mail: bozh@radio.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 13.06.2006 г.

При изучении образования кристаллогидратной пленки $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на поверхности неподвижного раствора метана в воде обнаружено, что на ранней стадии формирования пленки кристаллы гидрата и их агломераты находятся в движении, обусловленном ростом кристаллов, при скорости движения 2–5 мм/с. Установлено, что соприкосновение агломератов сопровождается их вращением $\Omega \sim 0.2\text{--}2$ рад/с. Движение кристаллов и агломератов объяснено с помощью гидродинамической модели, которая учитывает роль поверхностного натяжения и различие давлений среды на растущие и нерастущие грани кристаллов, приводящее к хемореактивному движению.

Образование кристаллогидратов находится в центре внимания исследователей [1–3] в связи с тем, что кристаллогидраты являются потенциальным сырьем при добыче природного газа [4, 5]. Кроме того, гидраты метана и других природных газов могут кристаллизоваться в газопроводах с образованием “пробок” [6]. Вследствие этого механизмы кристаллизации гидратов тщательно исследуют [4, 7–9]. Одним из видов такой кристаллизации является образование и рост кристаллов гидрата на границе раздела “вода–газ”. Особенности этого вида описаны в работах [4, 10–15], в которых приведены результаты непрерывного наблюдения за процессом и определения скоростей зарождения и роста кристаллов *in situ*.

Как оказалось, на границе раздела фаз редко встречаются одиночные кристаллы гидратов. Обычно там образуются плоские агрегаты сросшихся кристаллов (агломераты), которые разрастаются тангенциально к границе раздела, иногда проявляя неожиданные свойства. Например, если кристаллы гидрата образуются на поверхности газового пузыря фторуглерода, обтекаемого ламинарным потоком воды, то большинство из них сносится потоком на тыльную сторону поверхности пузыря. Однако некоторые кристаллы перемещаются на фронтальную часть и даже отрываются от пузыря [10]. Плоские же агломераты гидрата, образовавшегося на границе жидкого гидрохлорфторуглерода и воды, в процессе разрастания могут перемещаться по поверхности раздела против потока и вращаться, что непосредственно видно на фотографиях в [14, 15]. Эти факты указывают на необходимость дальнейшего исследования поведения агломератов на границе вода–газ, чему посвящена данная работа.

В данной работе показано, что на каждый агломерат, образовавшийся на границе раздела, действуют хемореактивные силы [16, 17], вызывающие его движение вдоль границы раздела и по нормали к ней. Информация о таком движении дает возможность выявить некоторые особенности роста кристаллов гидрата и составить представление о движении плавающих тел, реагирующих с газом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении опытов создавали условия, при которых в растворе метана в воде, пересыщенном по кристаллогидрату, за разумное время формировалось небольшое число кристаллов. Часть из них попадала на границу раздела раствор–газ и там разрасталась до миллиметровых размеров. При таких размерах наиболее эффективным является прямой фотографический контроль за движением кристаллов *in situ*, что и было реализовано. При трактовке результатов руководствовались следующими представлениями, некоторые из которых заимствованы из [18, 19].

Кристаллы гидрата легче раствора и всплывают на его поверхность, продолжая расти. При этом масса M каждого кристалла изменяется во времени со скоростью

$$\frac{dM}{dt} = \frac{m_0}{q_0} \sum_j G_j S_j, \quad (1)$$

где m_0 и q_0 – масса группы атомов ($\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), составляющих кристалл, и объем, который она занимает в кристалле, G_j и S_j – линейная скорость

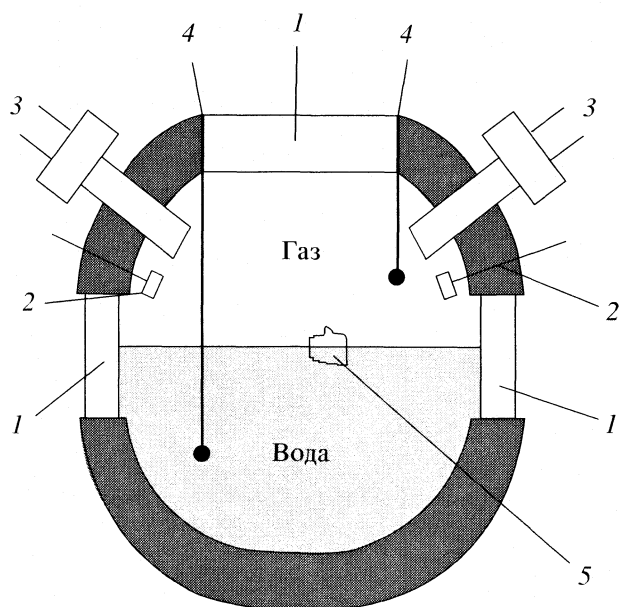


Рис. 1. Схема реактора, использованного для изучения кристаллизации гидрата: 1 – смотровое окно, 2 – пьезодатчики, 3 – ввод воды и метана, 4 – терморезистор, 5 – агломерат кристаллов гидрата на поверхности воды.

роста и площадь поверхности j грани кристалла в момент t .

На кристалл действует сила

$$M \frac{d\mathbf{U}}{dt} = \mathbf{g}(\rho_S v - \rho_L v_L) + \mathbf{F} + \boldsymbol{\xi}(t), \quad (2)$$

где \mathbf{U} – скорость движения центра массы кристалла, \mathbf{g} – ускорение свободного падения, ρ_L и ρ_S – плотности раствора и кристалла, v и v_L – объем кристалла и той его части, которая находится под поверхностью раствора, \mathbf{F} – сила, вызывающая направленное движение кристалла, $\boldsymbol{\xi}(t)$ – сила, вызванная случайными воздействиями на кристалл.

При этом

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_\sigma + \mathbf{F}_R + \mathbf{F}_G,$$

где \mathbf{F}_σ – сила давления мениска, \mathbf{F}_R и \mathbf{F}_G – силы, вызванные движением кристалла и с его ростом.

Сила \mathbf{F}_σ действует только на те грани, через которые проходит граница смачивания, так что

$$\mathbf{F}_\sigma = -\sigma \sum_j l_j \chi_j \mathbf{n}_j, \quad (3)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения раствора, l_j – протяженность границы смачивания на j -грани, χ_j – функция j положения грани и скорости роста, характеризующая кинетику стекания раствора с кристалла при его выходе в газ, \mathbf{n}_j – единичный вектор внешней нормали к данной грани.

Силу \mathbf{F}_R можно представить как сумму стоковых сопротивлений раствора и газа, т.е.

$$\mathbf{F}_R = -3\pi[\beta_L \mu_L v_L^{1/3} + \beta_g \mu_g (v - v_L)^{1/3}] \mathbf{U} = -K_R \mathbf{U}, \quad (4)$$

где β_L и β_g – геометрические коэффициенты, μ_L и μ_g – динамические вязкости раствора и газа, K_R – коэффициент сопротивления.

Сила \mathbf{F}_G обусловлена тем, что давление среды на растущий кристалл меньше, чем на нерастущий. Если кристалл не растет, то давление на каждую его грань является суммой импульсов торможения и отдачи от всех молекул, перемещающихся из среды на грань и уходящих с грани в среду в единицу времени. Если же кристалл растет, то молекулы, которые встраиваются в его кристаллическую решетку, не передают кристаллу импульсы отдачи. В результате этого

$$\mathbf{F}_G \sum_j S_j (p - G_j \Delta p_j / q_0) \mathbf{n}_j, \quad (5)$$

где p – давление газа на поверхность раствора, Δp_j – изменение импульса кристалла при уходе молекулы с данной грани в среду.

Соотношения (1)–(5) указывают на то, что, измерив скорость \mathbf{V} движения плавающего кристалла при разных давлениях газа, можно приблизиться к пониманию механизма роста через данные о величинах G_j и Δp_j . Эти возможности были использованы в данной работе.

Методика работы

Работу проводили по методике, описанной в [4, 20]. При этом реактор (рис. 1) наполовину заполняли деионизованной водой, которая была предварительно дегазирована и термостатирована. Через игольчатый кран в реактор вводили метан, давление которого за 10 с поднимали до 8–10 МПа, которое затем поддерживали постоянным. Температура приповерхностного слоя образовавшегося раствора после подъема давления была равна 273–280 К и не изменялась более чем на 0.1 К в течение последующих 60 с. В течение этого времени наблюдали за кристаллогидратными телами, появившимися на поверхности воды, определяя их размер, параметры формы и пространственные координаты фотографическим способом.

По данным о координатах центра массы каждого тела определяли скорость его движения по поверхности воды. Изменение размера тела характеризовали функцией $l(\gamma, t)$, где l – расстояние от центра проекции до точки на периметре проекции, расположенной под углом γ к направлению движения тела. С помощью данной функции рассчитывали скорость $G_\gamma = (dl/dt)_\gamma$ укрупнения тел в направлении γ . Если изображения тел свидетель-

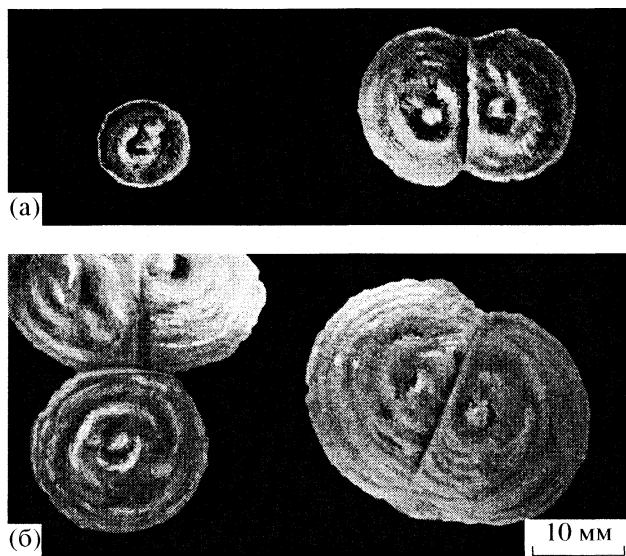


Рис. 2. Агломераты кристаллов гидрата на поверхности воды; $p = 9.9$ МПа, $T = 285$ К. Время наблюдения (с) равно: а – 48, б – 51.

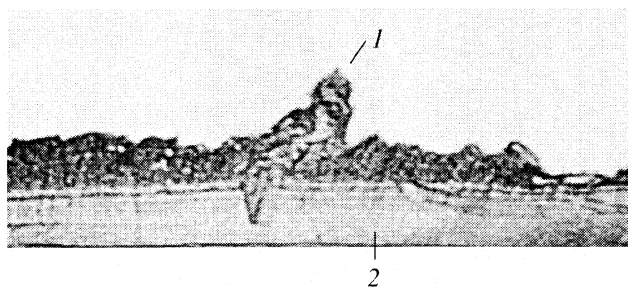


Рис. 3. Профильное изображение агломерата в составе кристаллогидратной пленки на поверхности воды; $p = 9.9$ МПа, $T = 285$ К, $t = 600$ с; 1 – центральный холмик, 2 – пленка.

лы. Они непрерывно образуются по периферии каждого тела, в результате чего тело квазидвумерно разрастается по поверхности воды. Типичные результаты измерения диаметра проекции a_s холмиков и радиуса \bar{l} тел приведены в табл. 1. У тела, изображенного на рис. 3, при $t = 600$ с высота h крупнейшего кристалла холмика равна $h = 3.8 \pm 0.2$ мм при ширине $a = 1.3 \pm 0.1$ мм, $\bar{l} = 10.0 \pm 0.2$ мм и среднем размере микрокристаллов слоя $\bar{b} = 0.5 \pm 0.05$ мм.

Распределение микрокристаллов по размеру b представлено на рис. 4, а одна из функций $G_\gamma(\gamma, t)$ – на рис. 5. Радиус l , осредненный по всем углам γ , у каждого тела описывается формулой

$$\bar{l} = a_s/2 + \bar{G}(t - t_L), \quad (6)$$

где $\bar{G} = 4.7 \pm 0.2$ мм/с – скорость укрупнения тела, осредненная по всем углам γ , t_L – момент появления тела на границе раздела.

Каждое тело тотчас после появления на поверхности воды начинает двигаться относительно стенок реактора (табл. 1, 2). Тангенциальная компонента U_x скорости движения тел равна

$$U_x = A + B \sum_{j=1}^n G_\gamma l \cos \gamma_j, \quad (7)$$

становали о том, что они состоят из микрокристаллов, сросшихся друг с другом, то определяли размеры проекции каждого микрокристалла на поверхность тела и плотности распределения по размеру $\psi(b) = (1/N_j)(dN/db)$, где N и N_j – число микрокристаллов, у которых размер меньше b , и общее число измеренных микрокристаллов на данном участке поверхности тела, b – радиус круга, площадь которого равна площади проекции. По профильным изображениям тел оценивали высоту h микрокристаллов.

Результаты наблюдений

Через время $t = 40$ – 50 с после начала подъема давления на поверхности воды появляются плоские кристаллогидратные тела. У каждого из которых имеется центральный холмик, т.е. группа удлиненных кристаллов, ориентированных по нормали к границе раздела (рис. 2, 3). К нижней части каждого холмика прикреплены микрокристал-

Таблица 1. Характеристики типичного одиночного агломерата ($p = 10$ МПа, $T = 285$ К, $t_L = 48.6$ с, $z = 35.5$ мм)

t , с	a_s , мм	\bar{l} , мм	x , мм	y , мм	U , мм/с
49	3.5 ± 0.1	6.7 ± 0.1	0	0	–
50	3.5 ± 0.1	10.5 ± 1.9	0.14 ± 0.09	3.0 ± 0.1	4.2 ± 0.1
51	3.5 ± 0.2	14.7 ± 0.6	0.74 ± 0.1	9.0 ± 0.1	3.7 ± 0.2
52	3.2 ± 0.2	22.2 ± 1.3	1.26 ± 0.1	9.6 ± 0.1	1.0 ± 0.3
53	3.5 ± 0.1	24.8 ± 2.3	1.30 ± 0.1	12.8 ± 0.1	3.4 ± 0.2

Обозначения: z – исходное расстояние от центра массы агломерата до стенки реактора; курсивом выделен момент касания соседнего агломерата.

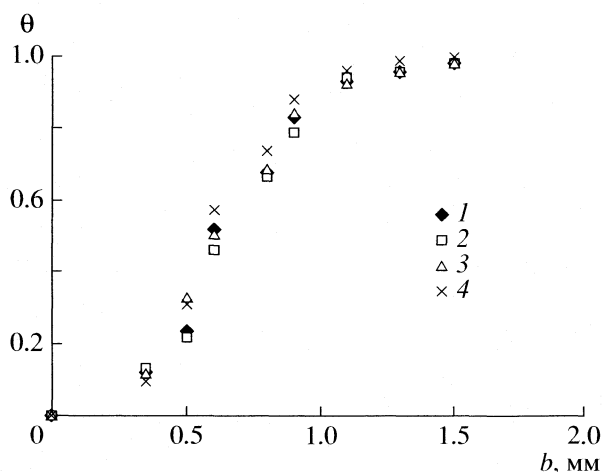


Рис. 4. Интегральная функция распределения кристаллов, составляющих агломераты, по размеру на разном удалении z от стенок реактора $\theta = \frac{b}{b_0}$
 $= \int \Psi(b) db / N_0, N_0$ – число измеренных кристаллов; $p = 10$ МПа, $T = 285$ К; 1 – $t = 49$ с, $z = 35.5$ мм; 2 – $t = 48$ с, $z = 23.7$ мм; 3 – $t = 49$ с, $z = 21.9$ мм; 4 – $t = 51$ с, $z = 38.1$ мм.

где A и B – эмпирические параметры, γ_j – угол между направлением движения и нормалью к одной из граней, расположенной на боковой поверхности тела и растущей со скоростью G_γ , n – число граней, образующих боковую поверхность. У тел на рис. 2 параметры A и B равны:

$$A = 3.4 \pm 0.2 \text{ мм/с}, \quad B = 0.18 \pm 0.1 \text{ мм}^{-1}.$$

Модули скорости движения типичных тел $U = (U_x^2 + U_y^2)^{1/2}$ приведены в табл. 2 и 3, а скорости U_x – на рис. 6.

При контакте тела слипаются и образовавшийся агрегат начинает вращаться. При $\bar{l} = 5\text{--}20$ мм скорость вращения в начале достигает значений $\Omega = 0.3\text{--}2.0$ рад/с, а затем сменяется медленным движением со скоростью $\Omega = 0.02\text{--}0.1$ рад/с. Данные о вращении агрегата из двух тел приведены в табл. 3, где γ_M – угол между одной из координат-

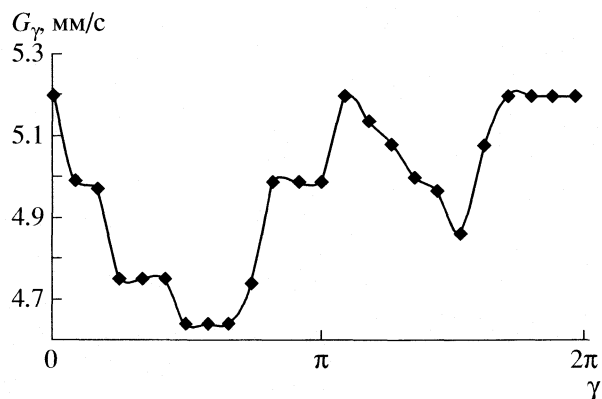


Рис. 5. Локальная скорость роста G_γ боковых участков одиночного агломерата, находящихся под углом γ к оси Ox ; $p = 10$ МПа, $T = 285$ К, $t = 50$ с, $\bar{l} = 10.5$ мм, $z = 28.1$ мм.

ных осей и линией, соединяющей холмики, a_1 – расстояние между противоположными точками на периметре агрегата по нормали к центральной линии (длина агрегата), a_2 – длина линии контакта агломератов (ширина агрегата в месте контакта). При $t = 49\text{--}52$ с эти данные согласуются с формулой

$$\Omega = \Omega_0(1 - 0.6a_1/a_2), \quad (8)$$

где $\Omega_0 = 0.40 \pm 0.05$ рад/с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных фактов важнейшими представляются следующие. В реализованных условиях образование кристаллогидрата начинается с того, что на границе раздела газ–вода формируются агломераты особой формы, причем время ожидания их появления превышает 40 с. Каждый из них является плоским сростком кристаллов, в центральной части которого имеется холмик. При $t > t_L$ агломераты разрастаются вширь с флуктуирующей скоростью G_γ при неизменном размере холмика и перемещаются по поверхности раствора с заметной скоростью U (табл. 1, 2).

Таблица 2. Характеристики агрегата из двух тел ($p = 10$ МПа, $T = 285$ К, момент касания тел $t = 48$ с, $z = 23.7$ мм)

t , с	a_{S1} , мм	a_{S2} , мм	x , мм	y , мм	U , мм/с	U_x , мм/с
48	3.5 ± 0.2	2.6 ± 0.1	0	0	–	–
49	3.5 ± 0.2	3.0 ± 0.2	2.2 ± 0.2	-2.0 ± 0.2	3.8 ± 0.5	-2.7 ± 0.3
50	3.5 ± 0.1	3.0 ± 0.1	3.0 ± 0.1	-1.5 ± 0.1	2.7 ± 0.2	2.7 ± 0.2
51	3.0 ± 0.2	3.0 ± 0.2	3.5 ± 0.1	1.1 ± 0.1	2.8 ± 0.3	2.7 ± 0.2
52	3.0 ± 0.1	2.8 ± 0.2	3.5 ± 0.1	4.0 ± 0.1	3.0 ± 0.5	2.7 ± 0.2
53	3.5 ± 0.2	2.8 ± 0.2	2.2 ± 0.1	6.0 ± 0.1	3.6 ± 0.5	2.7 ± 0.4

Обозначения: a_{S1} и a_{S2} – диаметры проекций центральных холмиков тел; курсивом выделен момент касания третьего тела.

При образовании агрегата из двух агломератов каждый из них начинает вращаться вокруг центра массы агрегата с последующей сменой направления вращения (табл. 3).

Данные факты позволяют составить следующее представление о процессе. После введения метана в реактор у поверхности воды формируются слои раствора и пара, пересыщенного по гидрату [21–23]. В этих слоях зарождаются и растут первичные кристаллы гидрата, каждый из которых тотчас после зарождения начинает двигаться к поверхности раствора и достигает ее через время t_0 после зарождения. Движение кристалла при этом описывается уравнениями (1)–(4) при $\mathbf{F}_\sigma = \mathbf{F}_G = 0$, и $v_L = v$, $\beta_g = 0$, $\beta_L = 1$ – для кристалла, зародившегося в растворе, или $v_L = 0$, $\beta_L = 0$, $\beta_g = 1$ – для кристалла, зародившегося в газе.

В таких условиях решение данных уравнений при $M(0) = 0$ можно представить в виде

$$t_0^3 = 9\pi\mu_{L,g}H_{L,g}/(4|\rho_{L,g} - \rho_s|g\bar{G}_{L,g}^2),$$

где H_L или H_g – удаленность места зарождения кристалла от поверхности раствора в сторону раствора или газа, \bar{G}_L и \bar{G}_g – средние по времени скорости роста всех граней кристалла в объеме раствора и газа, ρ_g – плотность газа.

При типичных значениях $\bar{G}_L = 0.3$ мм/с [13] и $\bar{G}_g = 0.1$ мм/с [4], $H_{L,g} = (D_{L,g}t_L)^{1/2}$, $\mu_L = 1.5 \times 10^{-3}$ Па с, $D_L = 5 \times 10^{-10}$ м²/с, $\rho_L = 1 \times 10^3$ кг/м³, $\rho_s = 9.2 \times 10^2$ кг/м³, $\mu_g = 1 \times 10^{-5}$ Па с, $D_g = 2 \times 10^{-5}$ м²/с, $t_L = 50$ с имеем: $t_0 = 0.95$ с для раствора, $t_0 = 0.29$ с для газа.

Данные оценки указывают на то, что первичные кристаллы уже через секунды после зарождения достигают поверхности раствора независимо от того, где они зародились. Однако при этом

$$t_0 \ll t_L,$$

что указывает на малую частоту зарождения первичных кристаллов.

Первичный кристалл, попавший на поверхность раствора, оказывается в условиях анизотропного роста. Боковые и нижняя его грани растут со скоростью \bar{G}_L , а верхняя – с иной скоростью. В результате этого кристалл превращается в параллелепипед, ширина a и высота h которого равны

$$a = a_L + 2\bar{G}_L(t - t_L), \tag{9}$$

$$h = a_L + (\bar{G}_S + \bar{G}_L)(t - t_L), \tag{10}$$

где a_L – размер кристалла в момент t_L , \bar{G}_S – средняя по времени скорость роста верхней грани.

Таблица 3. Данные о вращении агрегата из двух тел ($p = 10$ МПа, $T = 285$ К, момент касания тел $t = 48$ с, $z = 23.7$ мм)

t , с	a_1 , мм	a_2 , мм	γ_M , рад	Ω , рад/с
48.0	14.0 ± 1.2	7.0 ± 0.3	0	–
48.5	18.0 ± 1.0	11.0 ± 0.1	0.6	1.5 ± 0.5
49	23.0 ± 1.2	14.0 ± 0.5	0.70 ± 0.02	–0.020 ± 0.005
50	28.0 ± 1.5	20.0 ± 1.0	0.67 ± 0.02	–0.060 ± 0.005
51	34.0 ± 1.2	28.0 ± 1.5	0.59 ± 0.02	–0.11 ± 0.01
52	38.0 ± 2.0	36.0 ± 1.5	0.45 ± 0.03	–0.14 ± 0.01
53	43.0 ± 2.0	42.0 ± 2.0	0.69 ± 0.03	0.3 ± 0.1

Примечание. Курсивом выделен момент касания третьего тела.

Такой первичный кристалл виден в составе центрального холмика на рис. 2 и 3. Однако, как видно в табл. 2 и 3, при $t > 48$ с холмики практически не растут. Это означает, что уже через малый интервал Δt после выхода на поверхность первичные кристаллы прекращают рост. У параллелепипеда на рис. 3 интервал Δt таков, что при $a_L = 0.05$ мм и $\bar{G}_L = 0.3$ мм/с к концу интервала его ширина равна $a = 1.3$ мм, т.е. согласно условию (9), $\Delta t = 2$ с. А так как у него $h = 3.8$ мм, то, согласно условию (10), $\bar{G}_S = 1.5$ мм/с. Аналогичные значения характеризуют первичные кристаллы, входящие в холмики остальных исследованных тел, т.е.

$$0.5 < \Delta t < 2 \text{ с}, \quad \bar{G}_S = 1.5 \pm 0.8 \text{ мм/с}.$$

Найденная скорость \bar{G}_S значительно больше скорости роста как вискерсов в газе [4], так и кристаллов в объеме максимально пересыщенного

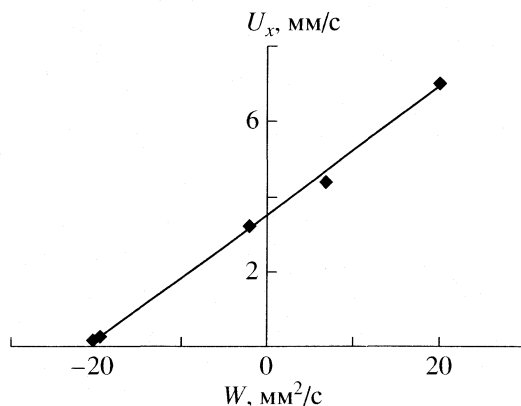


Рис. 6. Зависимость скорости движения U_x одиночного агломерата от параметра ростовой неоднородности его периферии: $p = 9.9$ МПа, $T = 285$ К, $t = 50$ – 53 с, $W = \sum_j G_j l \cos \gamma_j$. Линия – расчет по формуле (7) при $A = 3.4$ мм/с, $B = 0.18$ мм⁻¹.

раствора [13]. Данный факт указывает на то, что верхняя грань растет в особых условиях: она поглощает метан непосредственно из газа, а вода поступает на нее из раствора, т.е. она снабжается веществами “гибридно”. При этом поступающая вода быстро встраивается в кристаллическую решетку, так что грань остается “сухой”. На “сухость” грани указывает тот факт, что найденное значение \bar{G}_S соответствует весьма малой вероятности α присоединения молекулы метана к грани при единичном столкновении. Эта вероятность, рассчитанная по часто используемой формуле Герца–Кнудсена, оказалась равной $\alpha = 3 \times 10^{-5}$. Если бы грань была покрыта пленкой воды, то вероятность α была бы значительно больше [22, 23].

Укрупняясь, первичный кристалл перемещается по нормали к поверхности раствора со скоростью U_z , которая согласно соотношениям (1)–(5), изменяется в соответствии с уравнением

$$M \frac{dU_z}{dt} = g(\rho_L v_L - \rho_S v) + a^2(\bar{G}_S \Delta p_g - \bar{G}_L \Delta p_L) / q_0 - 4a\sigma\chi_S - K_R U_z, \quad (11)$$

где Δp_g и Δp_L – импульсы отдачи от одиночных молекул, уходящих в газ и в раствор, χ_S – функция χ_j для боковых граней.

В уравнение (11) входят неизвестные функции $v_L = v_L(a, t)$ и $\chi_S = \chi_S(a, t)$, требующие специального рассмотрения. Однако порядок величины v_L можно оценить из условия $v_L = a^2 h_L$, приняв, что вторичные микрокристаллы зарождаются на той части боковой поверхности первичного кристалла, которая погружена в раствор, так что глубина h_L погружения кристалла имеет порядок $h_L \sim 2\bar{b}$. У кристалла на рис. 3 в конце интервала Δt имеем $h_L = 1$ мм. А так как

$$h_L = a_L + (\bar{G}_L - U_z)\Delta t,$$

то средняя скорость его движения по нормали за интервал Δt равна

$$\bar{U}_z = 1.4 \text{ мм/с},$$

т.е. кристалл в течение этого интервала продолжает всплывать. Как следует из уравнения (11), всплывание кристалла обусловлено преобладанием хемореактивной силы

$$F_G = a^2(\bar{G}_S \Delta p_g - \bar{G}_L \Delta p_L)$$

над поверхностным натяжением, стремящимся “утопить” кристалл. В момент t_L имеем $F_G = 8 \times 10^{-7}$ Н.

Росту и всплыванию первичного кристалла препятствуют вторичные микрокристаллы. Они блокируют его “мокрые” грани и поглощают воду, ко-

торая предназначена для “сухих” граней. В конце периода Δt наступает полная блокада и $\bar{G}_S \rightarrow \bar{G}_g$.

Вторичные кристаллы также некоторое время снабжаются “гибридно”. Верхние и боковые грани каждого из них некоторое время после зарождения растут со скоростью \bar{G}_S , после чего “эстафета роста” передается следующему вторичному кристаллу. Тем самым обеспечивается тангенциальное разрастание агломерата со скоростью $\bar{G} = 4.7 \pm 0.2$ мм/с (6), приближающейся к \bar{G}_S .

Укрупнение агломератов происходит с флуктуирующей скоростью. Это проявляется в функции $\psi(b)$, которая отличается широким интервалом значимых размеров микрокристаллов (рис. 4), а также в функции $G_\gamma(\gamma)$, которая отражает существенные отклонения формы проекции агломератов от круговой (рис. 5). Флуктуации скорости роста имеют макроскопический масштаб, что проявляется в одновременном изменении скорости G_γ на миллиметровых участках периферии агломератов (рис. 4), и устойчивости отклонений их формы от круговой (рис. 2). Наличие таких участков обуславливает тангенциальное движение агломератов.

Судя по данным, приведенным в табл. 1 и 2, агломераты до контакта с другими телами перемещаются по прямолинейной траектории с колеблющейся или уменьшающейся скоростью U , причем эта скорость не зависит от местоположения агломерата на поверхности воды, а, следовательно, не связана со свойствами окружающей его среды. Ранее было показано, что в реакторе на рис. 1 нет условий для появления тангенциальных градиентов концентрации и температуры, значимых при $\Delta t < 100$ с [20], так что вкладом термофореза и диффузиофореза в скорость U можно пренебречь. Если бы данный вклад был существенным, то скорость U зависела бы от расстояния z от тела до стенки, чего не наблюдается.

Прямым доказательством связи скорости U с ростовой неоднородностью периферии агломератов является формула (7). Коэффициенты A и B , входящие в эту формулу можно интерпретировать с помощью уравнений (1)–(5). Согласно этим уравнениям, если тангенциальное движение считать квазистационарным, то скорость U_x тангенциального движения агломерата, изображенного на рис. 2, при вертикальном расположении растущих боковых граней микрокристаллов описывается формулой (7) при

$$A = (\sigma/K_R) \int_0^{2\pi} l \cos \gamma \sin \phi_1 d\gamma,$$

$$B = \Delta p_g h_g / (K_R q_0),$$

где ϕ_1 – угол смачивания раствором боковых граней, h_g – высота той части микрокристаллов, которая выступает в газ. При $\sigma = 75$ мН/м и разумных значениях h_g , ϕ_1 эти формулы приводят к значениям $U_x = 0.1\text{--}7$ мм/с.

При контактах агломераты налагаются друг на друга и срываются. При этом часть верхних граней их кристаллов погружается в раствор и получает возможность расти со скоростью \bar{G}_S , что приводит к их вращению. Ускоренный же рост части граней приводит к “потоплению” участков на противоположной стороне агрегата, который начинает вращаться в противоположную сторону. Все это непосредственно видно на рис. 2 и в табл. 3. Количественно же вращение характеризует формула (8). Формулы (7) и (8) указывают на то, что флуктуации скорости G_γ усредняются в пределах каждого тела столь полно, что их движение удовлетворяет условию $F_G \gg \xi(t)$. В противном случае разброс скоростей U_x и Ω был бы значительно больше, чем оказалось.

Приведенные выше данные о тангенциальном движении и вращении агломератов позволяют объяснить неожиданные перемещения кристаллов, описанные в работах [10, 15], а также детализировать некоторые представления, развитые в работах [4–10].

Таким образом, экспериментальное изучение кристаллизации гидрата на поверхности раствора метана в воде показало, что при давлении метана 8–10 МПа и температуре 273–280 К образование кристаллов гидрата происходит при их интенсивном хемореактивном движении как по нормали, так и тангенциально к границе раздела раствор–газ. Хемореактивное движение обеспечивает переход кристаллов в состояние плавающего тела и способствует морфологическому разнообразию, характерному для кристаллогидрата. Хемореактивную силу, ответственную за это движение, удастся определить и выявить ее связь с размером, формой и скоростью роста кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32965).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Макогон Ю.Ф.* Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974.
2. *Cox J.L.* Natural Gas Hydrates. Properties, Occurrence and Recovery. Butterworth Publ. Woburn, MA. 1983.
3. *Sloan E.D.* Hydrates of Natural Gas. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1990.
4. *Makogon Yu.F.* Hydrates of Hydrocarbons. Tulsa, Oklahoma: Penn Well Publ. Comp., 1997.
5. *Katz D.L., Lee R.L.* Natural Gas. Engineering, Production and Storing. N.Y.: McGraw Hill Publ., 1990.
6. *Макогон Ю.Ф.* Газовые гидраты: предотвращение образования и утилизация. М.: Недра, 1985.
7. *Kvamme B., Tanaka H.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 7114.
8. *Kashchiev D., Firoozabadi A.* // J. Crystal Growth. 2003. V. 250. P. 499.
9. *Gnanengran N., Amin R.* // Chem. Eng. Sci. 2004. V. 59. P. 3849.
10. *Sugaya M., Mori Y.H.* // Chem. Eng. Sci. 1996. V. 51. P. 3505.
11. *Uchida T., Ebinuma T., Kawabata J., Narita H.* // J. Crystal Growth. 1999. V. 204. P. 348.
12. *Gayet P., Dicharry C., Marion G. et al.* // Chem. Eng. Sci. 2005. V. 60. P. 5751.
13. *Freer E.M., Selim M.S., Sloan E.D.* // Fluid Phase Equilibria. 2001. V. 185. P. 65.
14. *Mochizuki T.* // J. Crystal Growth. 2003. V. 249. P. 372.
15. *Servio P., Englezos P.* // Cryst. Growth Design. 2003. V. 3(1). P. 61.
16. *Мелихов И.В., Ведерников А.А., Симонов Е.Ф., Бердоносков С.С.* // Докл. РАН. 1996. Т. 346. № 2. С. 197.
17. *Симонов Е.Ф., Мелихов И.В., Ведерников А.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1996. Т. 37. № 2. С. 166.
18. *Кутепов А.М., Полянин А.Д., Запранов З.Д. и др.* // Химическая гидродинамика. М.: Квантум, 1996.
19. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1986. С. 339.
20. *Мелихов И.В., Макогон Ю.Ф., Горбачевский А.Я. и др.* // Теорет. основы хим. технологии. 1999. Т. 33. № 2. С. 130.
21. *Makogon Y.F., Holditch S.A., Lee S.A.* IGRC–2001, Amsterdam.
22. *Libbrecht K.G., Yu H.* // J. Crystal Growth. 2001. V. 222. P. 822.
23. *Zhong Y., Rogers R.E.* // Chem. Eng. Sci. 2000. V. 55. P. 4175.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.183.24

**РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СОРБЦИЕЙ
НА ИОНИТАХ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ОДНОКРАТНОГО
РАЗДЕЛЕНИЯ**

© 2007 г. В. И. Горшков, Н. Б. Ферапонтов

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

E-mail: gorshkov@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 01.06.2006 г.

На примере сорбционного разделения 4 н. растворов смеси HCl и KCl разного состава на ионите АВ-17х8 в СI-форме рассмотрены особенности сорбции и разделения смеси двух электролитов с общим ионом на ионите, насыщенном этим ионом, при вымывании водой. Отмечено, что передний фронт смеси всегда размывается. Установлено, что возможны ситуации, когда накапливается зона очищенного более слабо сорбируемого компонента с постоянной концентрацией. Описана методика расчета коэффициента однократного разделения из опытов по разделению.

Явление сорбции электролита из раствора ионообменником, насыщенным одним из ионов этого электролита, известно давно [1]. Обобщенные многочисленные работы по сорбции индивидуальных электролитов ионитами дано в [2]. Кроме того, обнаружено, что различие в сорбируемости разных сильных электролитов может быть использовано для их хроматографического разделения.

В работе [3] впервые показано, что можно отделять сильные кислоты от их солей на колонне с анионитом, вытесняя смесь водой. Более подробное исследование проведено в [4, 5]. В наших работах [6, 7] изучены методы разделения смесей электролитов, в том числе смесей солей сорбцией на анионитах и катионитах.

Сорбционный процесс выгодно отличается от обычных процессов ионообменного разделения тем, что в нем не требуется вспомогательных электролитов, так как вытеснять разделяемую смесь можно водой. Сведений о его количественных характеристиках в литературе практически нет. Разделение удобнее проводить на сильноосновных анионитах, поскольку они характеризуются большими величинами сорбируемости электролитов. Обычные методы определения равновесного однократного коэффициента разделения в этом случае неудобны, так как заметная сорбция электролитов хорошо диссоциирующими ионитами происходит из достаточно концентрированных растворов и часто оказывается невозможным более или менее точно разделить равновесные фазы и определить составы и количества электролитов в фазе ионита.

В нашей работе предлагается использовать для определения коэффициентов однократного разделения результаты динамических опытов

(фронтального и обратного фронтального разделения).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили с ~4 н. растворами смесей HCl и KCl разного состава. Использовали анионит АВ-17х8 в СI-форме. Все опыты проводились на одной колонне диаметром 3.6 см и объемом около 1 л с одним и тем же количеством ионита. Скорость подачи раствора или воды 4–8 мл/мин. В отбираемых пробах раствора определяли концентрации Cl⁻ (титрованием нитратом серебра) и Н⁺ (титрованием щелочью), концентрацию KCl находили по разности.

Во всех исследованных случаях количество сорбированных электролитов оказалось меньше количества электролитов в “свободном”, или “межзеренном” объеме. Так, максимальное количество сорбированного электролита из 4.0 н. раствора HCl было 1170 мг-экв, что соответствовало удельной сорбции 1.93 мг-экв/мл фазы ионита, а в межзеренном растворе находилось $355 \times 4.0 = 1420$ мг-экв (про межзеренный объем 355 мл, см. далее). При замене в исходном растворе HCl на KCl сорбция уменьшалась (табл. 1, 2). Так, из смеси 10% HCl и 90% KCl она составляла 480 мг-экв.

Схема эксперимента. Раствор смеси двух электролитов KCl и HCl пропускали через колонну с промытым водой ионитом в СI-форме. Для уменьшения размывания границ зон из-за разницы в плотностях воды и растворов при фронтальном разделении раствор подается в колонну снизу, при обратном фронтальном разделении вода подается сверху.

Сначала из колонны выходит вода, затем слабее сорбируемый компонент KCl, накапливае-

Таблица 1. Экспериментальные результаты. Фронтальное разделение. Объем колонны с ионитом ~960 мл, обменная емкость ионита 1640 мг-экв, свободный объем слоя 355 мл; состав исходного раствора $x\%$ KCl

x	c	V_1	V_2	c_{KCl}	V_3	Q_{HCl}	Q_{KCl}	$\alpha(1)$	$\alpha(2)$
90	4.10	300–600		3.90	875	273	296	8.3 ± 2.0	8.1 ± 1.0
80	3.90	300–600	419	3.20	870	410	205	8.0 ± 2.0	9.0 ± 1.0
50	3.80	300–550	395	1.96	700	650	78	8.3 ± 3.0	9.1 ± 1.0
23	3.94	315–650	380		*	897	26	12 ± 6	8.3 ± 3.0
6	4.15	310–800			*	1130	~2–3		

Обозначения: c – общая концентрация раствора, н.; V_1 – положение фронта KCl, мл; V_2 – середина фронта KCl, мл; c_{KCl} – концентрация KCl в зоне постоянной концентрации, н.; V_3 – середина фронта HCl–KCl, мл; Q_{HCl} , Q_{KCl} – сорбировано HCl, KCl соответственно, мг-экв; звездочкой обозначены случаи, когда фронт сильно несимметричный.

Таблица 2. Обратное фронтальное разделение. Состав исходного раствора $x\%$ KCl–HCl

x	V	$c_{\text{прод}}$	$c_{\text{исх}}$	Δc	c_{HCl}	Q_{HCl}	Q_{KCl}	$\alpha(1)$	$\alpha(2)$
90	408	1.66	0.42	1.24	1.66	280	196	10 ± 2	9.3 ± 1.0
80	406	2.05	0.80	1.25	2.05	400	158	11 ± 2	9.3 ± 0.5
50	400	2.90	1.90	1.00	2.90	646	86	14 ± 3	11.3 ± 0.5
23	400	3.50	3.04	0.46	3.50	878	40	6.4 ± 3.0	7.6 ± 1.0
6	370	4.0	3.9	0.1	4.0	1068	~3		13.0 ± 4.0

Обозначения: V – середина фронта HCl–KCl, мл; $\Delta c = c_{\text{прод}} - c_{\text{исх}}$ – изменение концентрации HCl, н.; c_{HCl} – концентрация очищенной HCl, н.; Q_{HCl} , Q_{KCl} – общее количество HCl, KCl в ионите, мг-экв.

мый в головной части зоны разделяемых электролитов. После чего выходит исходная смесь, что означает, что ионит пришел в равновесие с раствором. Это – фронтальное разделение. Особенность его в том, что передний фронт смеси всегда размывается (не бывает стационарным), так как вода сорбируется ионитом сильнее, чем разделяемые электролиты.

Однако в зависимости от содержания в исходной смеси и относительной сорбируемости слабее сорбируемого компонента концентрация его в какой-то части вышедшего раствора может быть постоянной и более высокой, чем в исходном растворе (рис. 1а).

Далее колонна промывается водой. Сначала выходит межзеренный раствор, имеющий такой же состав, как и исходный, затем вытесненная смесь исходного состава и далее – смесь, обогащенная сильнее сорбируемым компонентом. Концентрация сильнее сорбируемого компонента при его накоплении увеличивается, и при достаточной высоте слоя ионита из колонны выходит зона чистого сильнее сорбируемого компонента HCl, в основной части которой концентрация постоянна (рис. 1б).

В отличие от ионообменного разделения эта концентрация, так же как и концентрация накопленного слабее сорбируемого компонента в слу-

чае фронтального разделения, меньше суммарной концентрации электролитов в исходной смеси.

Поскольку вода сорбируется сильнее разделяемых электролитов, то при обратном фронтальном разделении на всех границах формируются стационарные фронты¹.

Рассмотрим наиболее важный случай, когда оба электролита сорбируются, но их сорбция различна. При пропускании раствора смеси через промытый водой ионит из колонны сначала будет выходить вода, находившаяся между зернами. Ее объем будет равен межзеренному или “свободному объему” слоя ионита в колонне, если набухаемость ионита не зависит от концентрации раствора. Если же при повышении концентрации раствора набухаемость ионита уменьшается, то объем воды будет несколько большим, чем свободный объем колонны в воде.

При фронтальном разделении передняя граница смеси размывается. В зависимости от концентрации слабее сорбируемого компонента в смеси, скорости раствора и величины равновесного однократного коэффициента разделения α

$$\alpha = \frac{[\text{HCl}]_{\text{сорб}}[\text{KCl}]_{\text{раст}}}{[\text{KCl}]_{\text{сорб}}[\text{HCl}]_{\text{раст}}} \quad (1)$$

¹ Исключениями являются случаи отделения многоосновных кислот от их солей.

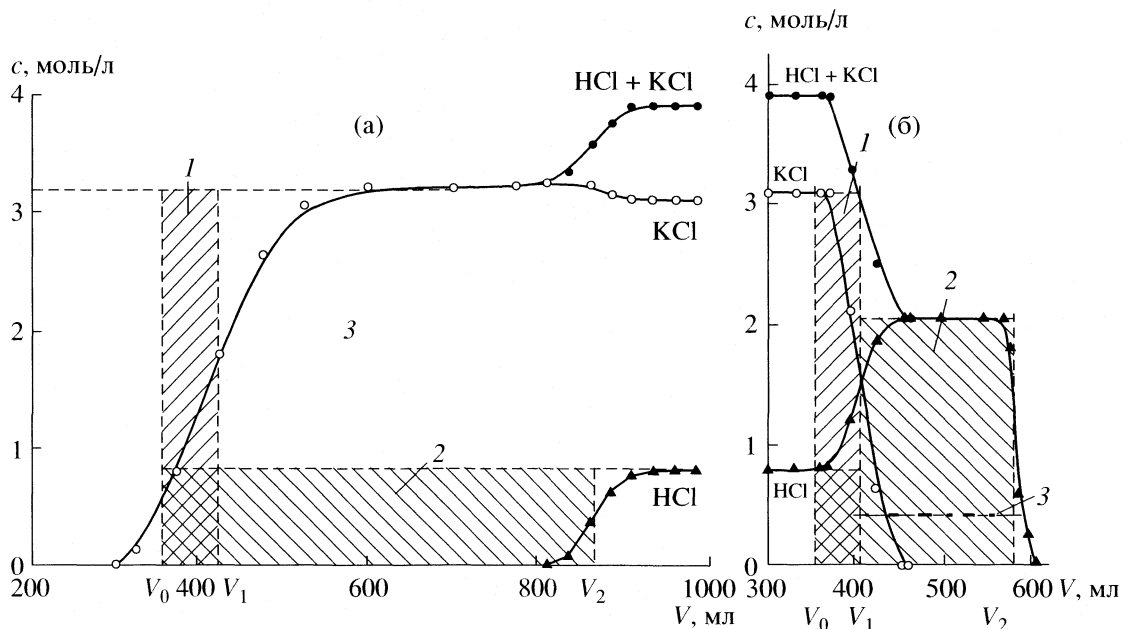


Рис. 1. Разделение 4.0 н. смеси 80% KCl–20% HCl. Фронтальное разделение (а). Скорость подачи раствора 5 мл/мин; 1 – сорбировано KCl; 2 – сорбировано HCl; 3 – очищено KCl. Обратное фронтальное разделение (б). Скорость подачи воды 5 мл/мин; 1 – вытеснено KCl; 2 – вытеснено HCl; 3 – исходное содержание HCl в продуктивном растворе.

возможны два случая. Первый – когда скорость накопления высокая (она зависит от содержания накапливаемого компонента в смеси и от величины α), а размытие не очень сильное. Размытие границы зависит прежде всего от скорости движения раствора.

В этом случае, наряду с размывающимся передним фронтом, может образовываться зона слабее сорбируемого компонента с постоянной концентрацией, более высокой, чем его концентрация в исходной смеси. При увеличении длины колонны эта зона увеличивается, т.е. скорость размытия зоны меньше скорости накопления. Раньше этого явления не отмечалось. Примером может служить разделение 4 н. растворов 80% (рис. 1а) или 50% смеси KCl и HCl (рис. 2а). Если же скорость размытия оказывается большей, чем скорость накопления, то зоны с постоянной концентрацией слабее сорбируемого компонента не образуется (рис. 3а). В обоих случаях ионит в колонне приходит в конце эксперимента в равновесие с подаваемым раствором.

Во второй стадии опыта – при промывании колонны водой сначала выходит содержащийся в свободном объеме раствора исходного состава и вытесненный из ионита раствор, в которых концентрации электролитов равны исходным, далее концентрация слабее сорбируемого компонента уменьшается до нуля, а концентрация другого одновременно увеличивается, достигает некоторого постоянного уровня, зависящего от его концентрации в смеси, и затем падает (рис. 1б–3б).

Если нет каких-либо специфических взаимодействий с ионитом или не происходит гидролиза электролита, то задняя граница – резкая.

Естественно, что зоны с постоянной концентрацией накопленного компонента могут образовываться при достаточной высоте слоя ионита. Из таких экспериментов можно найти количества накопленных электролитов и максимальные их концентрации. Проверка осуществляется по количествам накопленных компонентов при фронтальном и обратном фронтальном разделении – их отношение должно равняться отношению в исходной смеси. Кроме того, должны быть одинаковыми количества каждого компонента, сорбированные в прямом опыте и десорбированные в обратном.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет равновесного коэффициента однократного разделения α

В отличие от обычных случаев ионообменного разделения, когда значительно большая часть разделяемых ионов находится в ионите, здесь основная часть участвующих в процессе веществ находится в растворе.

Поэтому на выходной кривой “обратного” опыта зона “свободного объема” обычно больше, чем зона сорбированных электролитов, т.е. в межзеренном растворе находится больше электролитов, чем сорбировано ионитом (см. рис. 1б–3б), и вклад того количества электролита, кото-

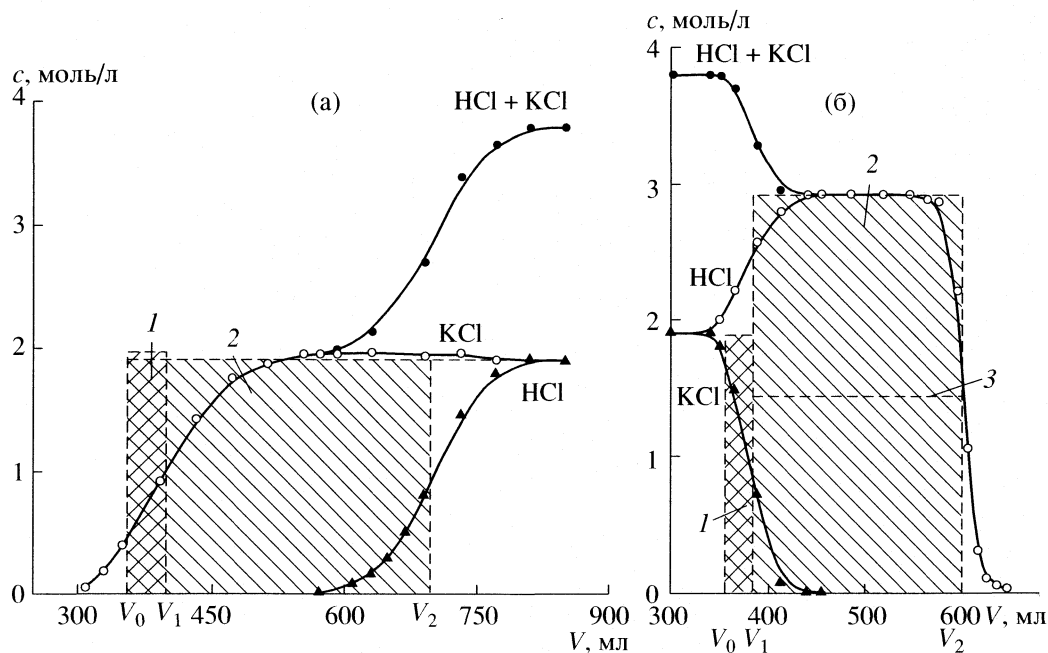


Рис. 2. Разделение 3.8 н. смеси эквивалентных количеств KCl и HCl. Фронтальное разделение (а). Скорость подачи раствора 8 мл/мин; 1 – сорбировано KCl; 2 – сорбировано HCl. Разделение при вытеснении (б). Скорость подачи воды 4 мл/мин; 1 – вытеснено KCl; 2 – вытеснено HCl; 3 – исходное содержание HCl в продуктивном растворе.

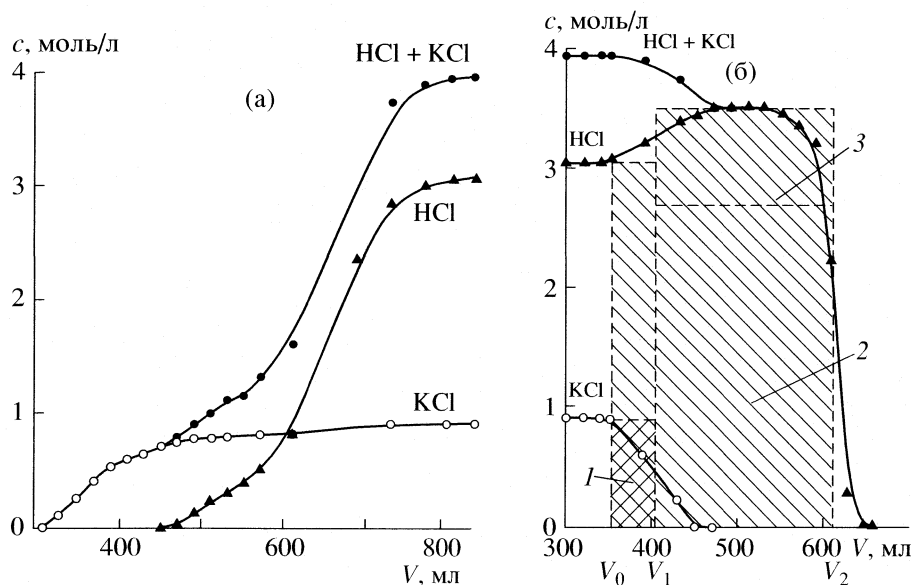


Рис. 3. Разделение 3.94 н. смеси 23% KCl–77% HCl. Фронтальное разделение (а). Скорость подачи раствора 7 мл/мин. Разделение при вытеснении (б). Скорость подачи воды 7 мл/мин; 1 – вытеснено KCl; 2 – вытеснено HCl; 3 – исходное содержание HCl в продуктивном растворе.

рое находится на поверхности зерен по сравнению с сорбированным количеством достаточно велик, что приводит к большим ошибкам определения состава сорбированной смеси. В результате этого обычные методы определения коэффициента однократного разделения при ионном обмене [8] здесь вряд ли пригодны.

Единственным из них может быть следующий. Ионит приводится в динамических условиях в равновесие с исходным раствором смеси (считаем, что состав исходного раствора известен точно). Далее требуется определить состав сорбированных ионитом электролитов. Основная проблема заключается в том, что при удалении

межзеренного раствора отсасыванием или центрифугированием на поверхности зерен ионита и на стенках колонны остается достаточно большое количество раствора электролитов, имеющего исходный состав. И это количество вносит значительную ошибку в соотношение сорбированных ионитом электролитов.

Можно не удалять межзеренный раствор и рассчитывать количество электролитов в нем, определяя в отдельных опытах величину межзеренного (или “свободного”) объема. В любом случае получится значительная ошибка в количестве слабее сорбируемого компонента в фазе ионита.

Представляется, что более точно можно определить α из опытов по фронтальному и обратному фронтальному разделению смеси аналогично тому, как это делается для ионного обмена в методе Спеддинга [9]. Однако имеются некоторые особенности, которые надо иметь в виду при использовании основной расчетной формулы (2), вывод которой для случая обратного фронтального разделения дан в [9]

$$\sum_{i=1}^l V_i c_i (x_i - x_0) / Q x_0 (1 - x_0) = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon x_0}, \quad (2)$$

где в числителе левой части – количество компонента смеси, накопленного по сравнению с исходным содержанием в опыте по обратному фронтальному разделению (на рис. 1б–3б это количество соответствует участку выше прямой линии 3); V_i – объем i -пробы (л); c_i – суммарная концентрация смеси в ней (г-экв/л); x_0 и x_i – эквивалентные доли сильнее сорбируемого компонента в исходной смеси и в i -пробе; Q – количество смеси, сорбированной в колонне (г-экв).

В эксперименте должны быть определены величины V_i , c_i , x_i и Q .

По этой формуле можно найти ε и далее рассчитать равновесный коэффициент однократного разделения $\alpha = \varepsilon + 1$. Числитель левой части (2) отличается от нуля только для тех проб, в которых состав (отношение концентрации двух электролитов) отличен от исходного.

Для обычного фронтального разделения – в левой части этой формулы x_i и x_0 меняются местами [8].

В методе Спеддинга неточное определение “свободного” (или межзеренного) объема колонны сказывается на величине α меньше, чем при описанном выше прямом определении, так как в расчетную формулу (2) входит суммарное количество сорбированных электролитов.

Рассмотрим сначала обратное фронтальное разделение (см. рис. 1б).

Общее количество электролитов в колонне определяется легко. Но для нахождения количества сорбированных электролитов Q из найденной величины надо вычесть количество электролитов, находящихся в межзеренном объеме (V_0). И здесь неизбежны ошибки, особенно в тех случаях, когда сорбция электролитов невелика.

Определенная в независимых опытах доля свободного объема колонны для зерен сферической формы примерно одинакового размера в достаточно плотно упакованном слое лежит в пределах 0.36–0.38 (см., например, [10]). Для расчетов мы брали величину 0.37. Экспериментальные результаты приведены в табл. 1 и 2.

Рассмотрим результаты обратного фронтального разделения. Считаем, что состав исходного равновесного раствора задан точно. Основными источниками ошибок могут быть неточное значение V_0 и расчет количества КСl по разности. В результате при расчете α по формуле (1), если считать, что ошибка в V_0 составляет ± 10 мл, то получаемая в опыте с 6% содержанием КСl ошибка превышает 100%. Для больших содержаний КСl ошибки меньше. Они приведены в табл. 2.

При расчете по формуле (2) ошибки заметно ниже. Ошибка в величине Q максимальна при малых содержаниях НСl в смеси. Так, при 20% НСl она составляет 4.5%. С увеличением содержания НСl до 80% ошибка в Q уменьшается до 2%.

Величины V_i и $c_i = c_{A+B}$ определяются достаточно точно. Ошибки в величинах $x_i - x_0$ увеличиваются с ростом содержания НСl в исходной смеси (x_0). Приведенные на рис. 1б–3б результаты подтверждают это. Здесь надо еще сделать небольшое пояснение. Если бы, как в ионном обмене, при обратном фронтальном разделении концентрация продукта была бы равной суммарной концентрации исходной смеси, то накопленное количество – это количество выше линии для исходного содержания. Здесь же концентрация продукта меньше, чем суммарная концентрация исходной смеси. Поэтому в каждом опыте накоплено то количество, которое превышает исходное содержание, показанное на всех схемах (1б–3б) прямыми линиями 3.

В опытах по фронтальному разделению также возможен расчет по формулам (1) или (2) (только x_0 и x_i меняются местами) [8]. Для пояснения рассмотрим рис. 1а. На схеме левой пунктирной линией показан свободный объем слоя V_0 . Количество сорбированного слабее сорбируемого компонента находится как площадь заштрихованного на рисунке сектора левее середины выходной кривой. Эта величина содержит значительную ошибку за счет неточности определения V_0 и малой величины $V_1 - V_0$. Количество сорбированного сильнее сорбируемого компонента рассчитывается как $(V_2 - V_0)c_{НСl}$. Неточность в определении V_0 здесь

сказывается значительно меньше из-за больших величин V_2 . Для оценки ошибок целесообразно сравнивать количества сильнее и слабее сорбируемых компонентов при прямом и обратном фронтальном разделении, которые должны быть одинаковыми.

Из приведенных в табл. 1 и 2 результатов видно, что количества сильнее сорбируемого компонента практически одинаковы при прямом и обратном фронтальном разделении, а количества слабее сорбируемого – нет. Это результат нахождения концентрации КСI по разности, и, кроме того, большая ошибка вносится неточностью определения “свободного” объема.

Таким образом, при прямом определении из эксперимента количеств сорбированных компонентов и расчете по формуле (1) получается достаточно большая ошибка прежде всего из-за неточного определения слабее сорбируемого компонента. При расчете по формуле (2) ошибки меньше. Это – неточное определение общего количества сорбированных электролитов Q и ошибка в определении $\sum V_i c_i(x_0 - x_i)$. В опытах по фронтальному разделению смесей с 50% или более высоким содержанием КСI для большинства проб x_i равнялось 0 и основная ошибка была из-за неточностей определения c_i . При меньших содержаниях слабее сорбируемого компонента ошибки при расчете по формуле (2) увеличиваются, но все равно остаются существенно меньшими, чем при расчете по формуле (1).

По мере уменьшения содержания слабее сорбируемого компонента в исходной смеси из-за размывания переднего фронта зона с постоянной концентрацией этого компонента сначала уменьшается в размерах, а потом и вовсе пропадает. Для смесей КСI–НСI это происходит при концентрациях <50% КСI. Так, например, в опыте со смесью 20% КСI и 80% НСI зоны с постоянной концентрацией КСI нет (см. рис. 3а). В этих случаях прямой расчет α дает очень большую ошибку, а расчет по формуле (2) возможен.

Таким образом, при экспериментальном определении α по методу Спеддинга необходимо обращать внимание на следующие моменты.

1. Точное определение суммарной концентрации и состава исходного (равновесного) раствора.
2. Максимально точное определение концентраций и составов продуктовых растворов (в которых x_i отличается от x_0).
3. Максимально точное определение суммарного количества сорбированных электролитов.

Авторы выражают благодарность Х.Т. Тробо-ву за выполнение экспериментов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32297) и гранта “Научные школы” РИ-112/001/056.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bauman W.C., Eichhorn J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 11. P. 2830.
2. *Ion Exchangers* / Ed by K. Dorfuer. Berlin–N.Y.: De Gruiter, 1992. Chs. 1.1.3; 1.2.3.
3. *Hatch M.J., Dillon J.A.* // Ind. and Eng. Chem. Process Design and Development. 1963. V. 2. № 4. P. 253.
4. *Götzelmann W., Hartinger L., Gulbas M.* // Metalloberfläche. 1987. B. 41. № 5. S. 208.
5. *Götzelmann W., Hartinger L., Gulbas M.* // Ibid. 1987. B. 41. № 7. S. 315.
6. *Ferapontov N., Gorshkov V., Trobov H. et al.* // Inter. Congress “Water: Ecology and Technology”. Moscow. Sept. 6–9. 1994. V. III. P. 915.
7. *Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Парбузина Л.Р. и др.* // Теория и практика сорбционных процессов. 1992. Вып. 23. С. 10.
8. *Горшков В.И.* // Термодинамика ионного обмена. Минск: Изд-во наука и техника, 1968. С. 122.
9. *Spedding F.H., Powell J.E., Svec H.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 23. P. 6125.
10. *Горшков В.И., Воронцова О.М., Сафонов М.С.* // Термодинамика ионного обмена. Минск: Изд-во наука и техника, 1968. С. 99.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 536.7:543.544

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МИНИМАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ
И ПОЛЕЗНОЙ РАБОТЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ПРИ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ
ПРИМЕСЕЙ И ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКЕ ВЕЩЕСТВ
В ИДЕАЛЬНОМ КАСКАДЕ**

© 2007 г. В. П. Чижков, В. Н. Бойцов

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

Поступила в редакцию 13.06.2006 г.

С использованием схемы идеального каскада, состоящего из двух равноценных секций и ряда ступеней равновесного (квазистатического) разделения компонентов идеального газового раствора, проведен термодинамический анализ процесса разделения, осуществляемого при постоянных температуре T и давлении p . Дана оценка полезной работы разделения и наименьшей энергии, которую необходимо затратить при концентрировании примесей и глубокой очистке веществ в идеальном каскаде.

В [1–3] обсуждаются два способа оценки работы разделения. Один из известных и наиболее распространенных способов применяется в теории разделения изотопов [4, 5] и основывается на представлении о разделительном потенциале, или функции ценности [1–5]. Термодинамическая интерпретация такого подхода дана [6, 7]. Оцениваемая в [6, 7] работа разделения следует из уравнения

$$W_{T,K} = (\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0) \frac{RT \tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{4 \tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2},$$

где \tilde{A}_0 и \tilde{B}_0 – количество молей компонентов А и В в исходной смеси, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура и $\tilde{\alpha}$ – коэффициент разделения каскада [6, 7]. В другом способе, основанном на так называемой энтропийной оценке полезной работы [3], в качестве меры работы разделения используют разность энтропий смешения компонентов исходной смеси и полученных фракций [4, 8]. Развитию и термодинамической интерпретации такого подхода посвящена настоящая работа.

По данным [4, 8–10] термодинамический эффект разделения заключается в изменении (уменьшении) энтропии смешения компонентов разделяемой смеси. Гипотетическая модель ступени равновесного разделения компонентов идеального газового раствора, соответствующая этому изменению энтропии, аналогична описанной в [11] и отличается от варианта, предложенного [6], лишь тем, что в ней фракции выделяются при давлении, равном давлению исходной смеси [10, 12–14]. Разность энтропий смешения компонен-

тов исходной смеси и выделенных фракций следует с учетом [4, 9] и по данным [6, 8] из уравнений

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{см}, \alpha} &= R \{ q' [x' \ln x' + (1 - x') \ln(1 - x')] + \\ &+ q'' [x'' \ln x'' + (1 - x'') \ln(1 - x'')] - \\ &- q [x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)] \} = \\ &= R \left\{ B_0 \left[\frac{B_1}{B_0} \ln \frac{B_1/B_0}{\theta} + \frac{B_2}{B_0} \ln \frac{B_2/B_0}{1 - \theta} \right] + \right. \\ &\left. + A_0 \left[\frac{A_1}{A_0} \ln \frac{A_1/A_0}{\theta} + \frac{A_2}{A_0} \ln \frac{A_2/A_0}{1 - \theta} \right] \right\}, \end{aligned}$$

где A_0 и B_0 – количество молей компонентов А и В в смеси, поступающей на ступень, A_1 и B_1 – количества молей разделяемых компонентов в одной фракции, A_2 и B_2 – в другой. Соответственно имеем

$$q = A_0 + B_0, \quad q' = A_1 + B_1, \quad q'' = A_2 + B_2,$$

$$x = B_0/(A_0 + B_0), \quad x' = B_1/(A_1 + B_1),$$

$$x'' = B_2/(A_2 + B_2),$$

$$\theta = \frac{q'}{q} = \frac{x - x''}{x' - x''} = \frac{A_1 + B_1}{A_0 + B_0},$$

$$1 - \theta = \frac{q''}{q} = \frac{x' - x}{x' - x''} = \frac{A_2 + B_2}{A_0 + B_0},$$

где θ – степень деления фракций.

Элементарный эффект разделения характеризуется коэффициентом разделения α и эффек-

тивным коэффициентом разделения β , которые определяются из уравнений

$$\alpha = \frac{X'}{X''} = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0} \frac{1 - B_1/B_0}{1 - A_1/A_0} = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2},$$

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

где

$$X' = x'/(1-x'),$$

$$X'' = x''/(1-x''), \quad X = x/(1-x).$$

Отсюда следуют уравнения

$$B_1/B_0 = (\alpha - \beta)/(\alpha - 1),$$

$$B_2/B_0 = 1 - B_1/B_0 = (\beta - 1)/(\alpha - 1),$$

$$A_1/A_0 = (\alpha - \beta)/[\beta(\alpha - 1)],$$

$$A_2/A_0 = 1 - A_1/A_0 = \alpha(\beta - 1)/[\beta(\alpha - 1)],$$

$$\theta = \frac{1}{\beta} \frac{A_0 + \beta B_0 \alpha - \beta}{A_0 + B_0 \alpha - 1},$$

$$1 - \theta = \frac{1}{\beta} \frac{\beta B_0 + \alpha A_0 \beta - 1}{A_0 + B_0 \alpha - 1}.$$

Основным условием построения идеального каскада, в котором концентрации фракций, составляющих питание ступеней, равны [4, 5], является соотношение

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

Это равенство справедливо для любой ступени идеального каскада. При $\beta = \alpha^{1/2}$ получим:

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

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

$$\theta = \frac{A_0 + \alpha^{1/2} B_0}{A_0 + B_0} \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1},$$

$$1 - \theta = \frac{A_0 \alpha^{1/2} + B_0}{A_0 + B_0} \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1}.$$

Энтропийная оценка полезной работы разделения ступени при $A_0 = B_0$ и $\beta = \alpha^{1/2}$ проводит [6, 7] к следующему уравнению

$$W_T^* = T\Delta S_{см, \alpha} = (A_0 + B_0)RT \times$$

$$\times \left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\alpha^{1/2} + 1} \right].$$

При $A_0 = B_0 = 1$ и $\alpha \rightarrow \infty$ имеем $W_T^* \rightarrow 2RT \ln 2$, т.е. мы приходим к известному результату [13], который получают при полном равновесном раз-

делении и последующем смешении одинаковых количеств идеальных газов в условиях постоянства p и T [12–14]. Для значений α , близких к единице, в общем случае имеем [7]

$$W_T^* = qRTx(1-x) \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} =$$

$$= \frac{A_0 B_0}{A_0 + B_0} RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}.$$

Полагая $B_0 \gg A_0$, получим

$$W_T^* = T\Delta S_{см, \alpha} = A_0 RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}.$$

При $A_0 \gg B_0$ будем иметь

$$W_T^* = T\Delta S_{см, \alpha} = B_0 RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}.$$

При $A_0 = B_0$ найдем

$$W_T^* = (A_0 + B_0) \frac{RT}{4} \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}.$$

Перейдем теперь к решению основной задачи – энтропийной оценке полезной работы разделения при концентрировании примесей [9] и глубокой очистке [15] веществ в идеальном каскаде. Рассмотрим в качестве простого примера изображенный на рисунке каскад [4, 6, 7], состоящий из семи ступеней разделения и двух равноценных секций – концентрирования и извлечения [4]. Процесс непрерывного разделения компонентов А и В смеси в таком каскаде интерпретируется [16] как бесконечное множество импульсных вводов q_0 молей исходной смеси с концентрацией x_0 . На выходе каскада, функционирующего в стационарном режиме, имеем соответственно две фракции: одна – обогащенная компонентом $B(q_p, x_p)$ и другая – обедненная компонентом $B(q_w, x_w)$;

$$q_0 = \tilde{A}_0 + \tilde{B}_0, \quad q_p = \tilde{A}_1 + \tilde{B}_1, \quad q_w = \tilde{A}_2 + \tilde{B}_2,$$

$$x_0 = \tilde{B}_0/(\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0), \quad x_p = \tilde{B}_1/(\tilde{A}_1 + \tilde{B}_1),$$

$$x_w = \tilde{B}_2/(\tilde{A}_2 + \tilde{B}_2),$$

$$X_0 = x_0/(1-x_0), \quad X_p = x_p/(1-x_p),$$

$$X_w = x_w/(1-x_w).$$

По данным [7] равенству $\beta = \alpha^{1/2}$ отвечают соотношения

$$\tilde{\beta} = \tilde{\alpha}^{1/2} = X_p/X_0 = X_0/X_w = \alpha^{(N+1)/4},$$

где N – число ступеней равновесного разделения ($N = 7$ на рисунке). С помощью приведенных соотношений можно оценить чистоту фракций, выде-

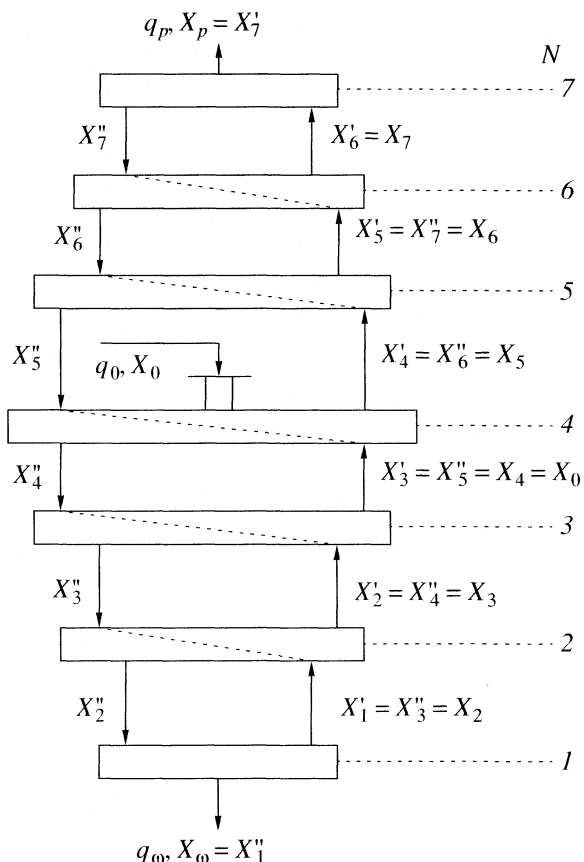


Схема идеального каскада слабого разделения ($N=7$).

ляемых на конечных ступенях идеального каскада. Коэффициенты $\tilde{\alpha}$ и $\tilde{\beta}$ следуют из уравнений

$$\tilde{\alpha} = X_p/X_\omega = \frac{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0} \frac{1 - \tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{1 - \tilde{A}_1/\tilde{A}_0} = \frac{\tilde{B}_1/\tilde{A}_1}{\tilde{B}_2/\tilde{A}_2},$$

$$\tilde{\beta} = \frac{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{\tilde{B}_2/\tilde{B}_0}.$$

Отсюда при $\tilde{\beta} = \tilde{\alpha}^{1/2}$ имеем

$$\tilde{B}_1/\tilde{B}_0 = \tilde{A}_2/\tilde{A}_0 = \tilde{\alpha}^{1/2}/(\tilde{\alpha}^{1/2} + 1),$$

$$\tilde{B}_2/\tilde{B}_0 = \tilde{A}_1/\tilde{A}_0 = 1/(\tilde{\alpha}^{1/2} + 1),$$

$$\tilde{\theta} = \frac{\tilde{A}_0 + \tilde{\alpha}^{1/2}\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0} \frac{1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} = \frac{q_p}{q_0},$$

$$1 - \tilde{\theta} = \frac{\tilde{A}_0\tilde{\alpha}^{1/2} + \tilde{B}_0}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0} \frac{1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} = \frac{q_w}{q_0}.$$

При $\tilde{A}_0 \gg \tilde{B}_0$ получим $q_p = q_0/(\tilde{\alpha}^{1/2} + 1)$ и $q_w = q_0\tilde{\alpha}^{1/2}/(\tilde{\alpha}^{1/2} + 1)$. При $\tilde{B}_0 \gg \tilde{A}_0$ найдем $q_p = q_0\tilde{\alpha}^{1/2}/(\tilde{\alpha}^{1/2} + 1)$ и $q_w = q_0/(\tilde{\alpha}^{1/2} + 1)$.

Принимая во внимание приведенные выше уравнения для ступени и каскада, можно провести энтропийную оценку суммарной работы разделения идеального каскада, в котором давление и концентрации фракций, составляющих питание ступеней, равны и при их объединении не происходит возрастание энтропии, т.е. нет необходимости затрачивать дополнительную энергию при разделении смеси. Отметим, что ранее такая оценка суммарной работы разделения не проводилась [1–6, 9]. В соответствии с принятыми обозначениями и схемой, приведенной на рисунке, для седьмой ступени каскада имеем

$$A_{1,7} + B_{1,7} = q_p,$$

$$B_{1,7}/(A_{1,7} + B_{1,7}) = x_p, \quad A_{1,7}/(A_{1,7} + B_{1,7}) = 1 - x_p,$$

$$B_{1,7}/A_{1,7} = X_p = (\tilde{B}_0/\tilde{A}_0)\alpha^{(7+1)/4} = (\tilde{B}_0/\tilde{A}_0)\alpha^2,$$

где

$$A_{1,7} = A_{0,7}/(\alpha^{1/2} + 1) = q_p/\left(1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0}\alpha^2\right),$$

$$B_{1,7} = B_{0,7}\alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1) = q_p\frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0}\alpha^2/\left(1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0}\alpha^2\right).$$

Отсюда

$$A_{0,7} = q_p(\alpha^{1/2} + 1)/\left(1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0}\alpha^2\right),$$

$$B_{0,7} = q_p\frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0}\alpha^{3/2}(\alpha^{1/2} + 1)/\left(1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0}\alpha^2\right)$$

и

$$W_{T,7}^* = \frac{A_{0,7}B_{0,7}}{A_{0,7} + B_{0,7}} RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} =$$

$$= q_p \frac{(\alpha^{1/2} + 1)(\tilde{B}_0/\tilde{A}_0)\alpha^{3/2}}{(1 + (\tilde{B}_0/\tilde{A}_0)\alpha^2)(1 + (\tilde{B}_0/\tilde{A}_0)\alpha^{3/2})} \times$$

$$\times RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}.$$

Для первой ступени каскада по аналогии можно найти

$$W_{T,1}^* = \frac{A_{0,1}B_{0,1}}{A_{0,1} + B_{0,1}} RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} =$$

$$= q_w \frac{(\alpha^{1/2} + 1)(\tilde{A}_0/\tilde{B}_0)\alpha^{3/2}}{(1 + (\tilde{A}_0/\tilde{B}_0)\alpha^2)(1 + (\tilde{A}_0/\tilde{B}_0)\alpha^{3/2})} \times$$

$$\times RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}.$$

С учетом равенств

$$\frac{B_{1,7}}{A_{1,7}} = \frac{B_{0,7}}{A_{0,7}} \alpha^{1/2} = \frac{B_{1,6}}{A_{1,6}} \alpha^{1/2} = X'_6 \alpha^{1/2} = \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2$$

для шестой ступени каскада имеем

$$A_{1,6} + B_{1,6} = A_{0,7} + B_{0,7},$$

$$B_{1,6}/A_{1,6} = (\tilde{B}_0/\tilde{A}_0) \alpha^{3/2},$$

где

$$A_{1,6} = A_{0,6}/(\alpha^{1/2} + 1) = q_p(\alpha^{1/2} + 1) / \left(1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2\right),$$

$$B_{1,6} = B_{0,6} \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1) =$$

$$= q_p(\alpha^{1/2} + 1) \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^{3/2} / \left(1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2\right).$$

Отсюда

$$A_{0,6} = q_p(\alpha^{1/2} + 1)^2 / \left(1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2\right),$$

$$B_{0,6} = q_p(\alpha^{1/2} + 1) \frac{2\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha / \left(1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2\right)$$

и

$$W_{T,6}^* = \frac{A_{0,6} B_{0,6}}{A_{0,6} + B_{0,6}} RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} =$$

$$= q_p \frac{(\alpha^{1/2} + 1)^2 (\tilde{B}_0/\tilde{A}_0) \alpha}{(1 + (\tilde{B}_0/\tilde{A}_0) \alpha^2)(1 + (\tilde{B}_0/\tilde{A}_0) \alpha)} \times$$

$$\times RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}.$$

Для второй ступени каскада по аналогии можно получить

$$W_{T,2}^* = \frac{A_{0,2} B_{0,2}}{A_{0,2} + B_{0,2}} RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} =$$

$$= q_w \frac{(\alpha^{1/2} + 1)^2 (\tilde{A}_0/\tilde{B}_0) \alpha}{(1 + (\tilde{A}_0/\tilde{B}_0) \alpha^2)(1 + (\tilde{A}_0/\tilde{B}_0) \alpha)} \times$$

$$\times RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}.$$

Далее, учитывая равенства

$$\frac{B_{1,6}}{A_{1,6}} \alpha^{1/2} = \frac{B_{0,6}}{A_{0,6}} \alpha = \frac{B_{1,5}}{A_{1,5}} \alpha = X'_5 \alpha = \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2$$

и уравнения

$$A_{1,5} + B_{1,5} = A_{0,6} + B_{0,6} - A_{2,7} - B_{2,7} =$$

$$= A_{0,6} + B_{0,6} - A_{1,7} \alpha^{1/2} - B_{1,7}/\alpha^{1/2},$$

$$B_{1,5}/A_{1,5} = (\tilde{B}_0/\tilde{A}_0) \alpha,$$

$$A_{1,5} = A_{0,5}/(\alpha^{1/2} + 1) =$$

$$= q_p(\alpha + \alpha^{1/2} + 1) / \left(1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2\right),$$

$$B_{1,5} = B_{0,5} \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1) =$$

$$= q_p(\alpha + \alpha^{1/2} + 1) \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha / \left(1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2\right),$$

получим

$$A_{0,5} = q_p(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{1/2} + 1) / \left(1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2\right),$$

$$B_{0,5} = q_p(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{1/2} + 1) \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^{1/2} / \left(1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2\right)$$

и

$$W_{T,5}^* = \frac{A_{0,5} B_{0,5}}{A_{0,5} + B_{0,5}} RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} =$$

$$= q_p \frac{(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{1/2} + 1)(\tilde{B}_0/\tilde{A}_0) \alpha^{1/2}}{(1 + (\tilde{B}_0/\tilde{A}_0) \alpha^2)(1 + (\tilde{B}_0/\tilde{A}_0) \alpha^{1/2})} \times$$

$$\times RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}.$$

Для третьей ступени каскада по аналогии можно найти

$$W_{T,3}^* = \frac{A_{0,3} B_{0,3}}{A_{0,3} + B_{0,3}} RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} =$$

$$= q_w \frac{(\alpha^{1/2} + \alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{1/2} + 1)(\tilde{A}_0/\tilde{B}_0) \alpha^{1/2}}{(1 + (\tilde{A}_0/\tilde{B}_0) \alpha^2)(1 + (\tilde{A}_0/\tilde{B}_0) \alpha^{1/2})} \times$$

$$\times RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}.$$

Наконец, для ступени питания будем иметь равенства

$$\frac{B_{1,5}}{A_{1,5}} \alpha = \frac{B_{0,5}}{A_{0,5}} \alpha^{3/2} = \frac{B_{1,4}}{A_{1,4}} \alpha^{3/2} = X'_4 \alpha^{3/2} = \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^2$$

и уравнения

$$A_{1,4} + B_{1,4} = A_{0,5} + B_{0,5} - A_{2,6} - B_{2,6} =$$

$$= A_{0,5} + B_{0,5} - A_{1,6} \alpha^{1/2} - B_{1,6}/\alpha^{1/2},$$

$$B_{1,4}/A_{1,4} = (\tilde{B}_0/\tilde{A}_0) \alpha^{1/2},$$

$$A_{1,4} = A_{0,4}/(\alpha^{1/2} + 1) = \\ = q_p(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1) / \left(1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0}\alpha^2\right),$$

$$B_{1,4} = B_{0,4}\alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1) = \\ = q_p(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1) \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} \alpha^{1/2} / \left(1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0}\alpha^2\right).$$

Отсюда

$$A_{0,4} = q_p(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)^2 / \left(1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0}\alpha^2\right) = \\ = q_w(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)^2 \frac{\tilde{A}_0}{\tilde{B}_0} / \left(1 + \frac{\tilde{A}_0}{\tilde{B}_0}\alpha^2\right), \\ B_{0,4} = q_p(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)^2 \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} / \left(1 + \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0}\alpha^2\right) = \\ = q_w(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)^2 / \left(1 + \frac{\tilde{A}_0}{\tilde{B}_0}\alpha^2\right),$$

где

$$q_p/q_w = \tilde{\theta}/(1 - \tilde{\theta}) = (\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0\tilde{\alpha}^{1/2})/(\tilde{A}_0\tilde{\alpha}^{1/2} + \tilde{B}_0)$$

и

$$\tilde{\alpha}^{1/2} = \alpha^{(7+1)/4} = \alpha^2.$$

Следовательно,

$$W_{T,4}^* = \frac{A_{0,4}B_{0,4}}{A_{0,4} + B_{0,4}} RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = \\ = q_p \frac{(\alpha + 1)(\alpha^{1/2} + 1)^2 (\tilde{B}_0/\tilde{A}_0)}{(1 + (\tilde{B}_0/\tilde{A}_0)\alpha^2)(1 + (\tilde{B}_0/\tilde{A}_0))} \times \\ \times RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}.$$

Полагая $\tilde{A}_0 \gg \tilde{B}_0$, получим

$$q_p = \tilde{A}_0/(\tilde{\alpha}^{1/2} + 1), \quad q_w = \tilde{A}_0\tilde{\alpha}^{1/2}/(\tilde{\alpha}^{1/2} + 1), \\ W_{T,7}^* + W_{T,1}^* = \\ = \tilde{B}_0 \frac{(\alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{3/2} + 1)}{\alpha^2 + 1} RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}, \\ W_{T,6}^* + W_{T,2}^* = \\ = \tilde{B}_0 \frac{(\alpha^{1/2} + 1)^2 (\alpha + 1)}{\alpha^2 + 1} RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}, \\ W_{T,5}^* + W_{T,3}^* =$$

$$= \tilde{B}_0 \frac{(\alpha^{1/2} + 1)^2 (\alpha + \alpha^{1/2} + 1)}{\alpha^2 + 1} RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}$$

и

$$W_{T,4}^* = \tilde{B}_0 \frac{(\alpha^{1/2} + 1)^2 (\alpha + 1)}{\alpha^2 + 1} RT \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}.$$

Суммируя и принимая во внимание равенства $\tilde{\alpha}^{1/2} = \alpha^{(7+1)/4} = \alpha^2$ и $\ln \tilde{\alpha}^{1/2} = [(7+1)/2] \ln \alpha^{1/2}$, по аналогии с данными [6] найдем

$$\sum_{N=1}^{N=7} \frac{A_{0,N}B_{0,N}}{A_{0,N} + B_{0,N}} = \tilde{B}_0 \frac{(\alpha^{1/2} + 1)^2 (\alpha + 1)}{\alpha^2 + 1} \times \\ \times \left\{ \frac{1}{\alpha + 1} \left[\frac{\alpha^{3/2} + 1}{\alpha^{1/2} + 1} + \alpha + \alpha^{1/2} + 1 \right] + 2 \right\} = \\ = \left[\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} \right]^{-1} \left[\tilde{B}_0 \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2} \right]$$

и

$$W_{T,K}^* = \sum_{N=1}^N W_{T,N}^* = \tilde{B}_0 RT \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2} = 4 \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} W_{T,K}.$$

Подобные уравнения для $\tilde{B}_0 \gg \tilde{A}_0$ имеют вид:

$$W_{T,K}^* = \sum_{N=1}^N W_{T,N}^* = \tilde{A}_0 RT \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2} = 4 \frac{\tilde{A}_0}{\tilde{B}_0} W_{T,K}.$$

Разность энтропий смешения компонентов исходной смеси и фракций, выделенных на конечных ступенях каскада, следует, согласно [3, 4, 6, 7], из уравнений

$$\Delta S_{см, \tilde{\alpha}} = R \{ q_p [x_p \ln x_p + (1 - x_p) \ln(1 - x_p)] + \\ + q_w [x_w \ln x_w + (1 - x_w) \ln(1 - x_w)] - \\ - q_0 [x_0 \ln x_0 + (1 - x_0) \ln(1 - x_0)] \} = \\ = R \left\{ \tilde{B}_0 \left[\frac{\tilde{B}_1}{\tilde{B}_0} \ln \frac{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{\tilde{\theta}} + \frac{\tilde{B}_2}{\tilde{B}_0} \ln \frac{\tilde{B}_2/\tilde{B}_0}{1 - \tilde{\theta}} \right] + \right. \\ \left. + \tilde{A}_0 \left[\frac{\tilde{A}_1}{\tilde{A}_0} \ln \frac{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0}{\tilde{\theta}} + \frac{\tilde{A}_2}{\tilde{A}_0} \ln \frac{\tilde{A}_2/\tilde{A}_0}{1 - \tilde{\theta}} \right] \right\}.$$

Попытаемся установить связь между $W_{T,K}^*$ и $\Delta S_{см, \tilde{\alpha}}$. Эта связь представляет интерес для определения наименьшей энергии $\Delta \tilde{U}^*$, которую необходимо затратить при заданных p и T в гипотетическом

обратимом процессе разделения [4, 11]. Полагая

$\tilde{A}_0 \gg \tilde{B}_0$, получим [7]

$$\Delta S_{\text{см}, \tilde{\alpha}} = \tilde{B}_0 R \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} W_{T, K}^* &= T \Delta S_{\text{см}, \tilde{\alpha}} = \Delta \tilde{G}^* = -\Delta \tilde{U}^* = \\ &= \tilde{B}_0 R T \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2}. \end{aligned}$$

При $\tilde{B}_0 \gg \tilde{A}_0$ найдем [7]

$$\Delta S_{\text{см}, \tilde{\alpha}} = \tilde{A}_0 R \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} W_{T, K}^* &= T \Delta S_{\text{см}, \tilde{\alpha}} = \Delta \tilde{G}^* = -\Delta U^* = \\ &= \tilde{A}_0 R T \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2}. \end{aligned}$$

Таким образом, из полученных термодинамических соотношений следует, что наименьшая энергия $\Delta \tilde{U}^*$, которую необходимо затратить для разделения компонентов идеального газового раствора при $\tilde{B}_0 \gg \tilde{A}_0$ или $\tilde{A}_0 \ll \tilde{B}_0$ и постоянных p и T , равна работе разделения $W_{T, K}^*$ и приращению энергии Гиббса $\Delta \tilde{G}^*$ в результате этого разделения [7, 10]. Отметим, что случай $\tilde{A}_0 = \tilde{B}_0$ обсуждался нами ранее в работе [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов П.Г., Соколов В.А., Седин И.П. // Разделение и анализ углеводородных газов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 114.
2. Вигдорович В.Н., Вольпян А.Е., Нисельсон Л.А. // Материалы Всесоюзн. совещ. по методам получения особо чистых веществ. М.: НИИТЭХИМ, 1967. С. 40.
3. Нисельсон Л.А., Вигдорович В.Н. // Там же. С. 48.
4. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. 440 с.
5. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. чл.-корр. РАН В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. 703 с.
6. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1874.
7. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Там же. 2006. Т. 80. № 5. С. 891.
8. Чижков В.П., Стерхов Н.В., Шехтман Г.И. и др. // Там же. 1984. Т. 58. № 8. С. 1904.
9. Бреслер С.Е. Радиоактивные элементы. М.: Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1957. С. 128.
10. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. С. 225.
11. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1301.
12. Шамбадаль П. Развитие и приложение понятия энтропии. М.: Наука, 1967. С. 229.
13. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. школа, 1974. С. 81.
14. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высш. школа, 1983. С. 277.
15. Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Б. Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981. С. 225.
16. Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729.

АНАЛИЗ ПРИНЦИПОВ ТЕОРИИ РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ
В ЭЛЕКТРОЛИТАХ В АНОДНОЙ ОБЛАСТИ

© 2007 г. Ю. А. Попов

Государственный научный центр Российской Федерации “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

Поступила в редакцию 13.06.2006 г.

Изложены основные аспекты механизма анодного растворения металлов в водных электролитах. Рассмотрены все состояния их поверхности, т.е. состояния активного растворения, активно-пассивного перехода, собственно пассивное, транспассивное. Уделено особое внимание учету самосоглашения всех процессов. Сформулированы принципы теории указанных явлений.

Системы металл–электролит распространены повсеместно в промышленных технологиях, в энергетике на транспорте и т.д. При взаимодействии с электролитом металлу или сплаву термодинамически выгодно перейти в ионное состояние, т.е. раствориться. Эти процессы, в результате которых энергия Гиббса системы уменьшается, происходят самопроизвольно и обусловленный ими ущерб трудно поддается учету. Но несмотря на многолетние исследования отсутствует устоявшаяся система представлений о механизме этих процессов. Особенно это относится к области коррозионных явлений, к состоянию пассивности металлов и др. Поэтому в статье предпринята попытка рассмотреть и систематизировать принципы, на которых должна основываться теория анодного растворения металлов в водных растворах электролитов.

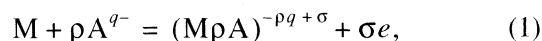
*Электрохимическая кинетика анодного
растворения*

Длительное время считалось, что в элементарных актах растворения возникают простые ионы M^{z+} металла, а влияние анионов электролита объяснялось их последующим взаимодействием с ионами M^{z+} . Однако дальнейшее исследование это представление не подтвердило. Были получены многочисленные данные о степенной зависимости скорости перехода ионов M^{z+} в электролит, от его состава и концентраций его компонент. Установлено, что влияние анионов может быть весьма специфическим. Один и тот же анион в одних случаях активизирует переход ионов M^{z+} в электролит, а в других случаях его замедляет. Так, ион Cl^- в активной области тормозит, а в области пассивности ускоряет анодный процесс и инициирует питтинги. Проведенные поляризационные измерения в сочетании с прямым изучением адсорбции ионов показали, что при анодном растворе-

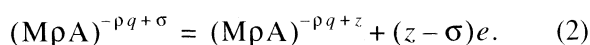
нии поверхностные ионы M^{z+} образуют с анионами электролита промежуточные адсорбционные комплексы, подобные большим молекулам с некоторым средним временем жизни τ . Экспоненциальная зависимость скорости растворения от анодного потенциала ϕ свидетельствует о том, что переходы ионов M^{z+} в электролит являются активационным процессом.

На основе всех данных в [1–4] сформулировано принципиальное положение о том, что анионы электролита непосредственно участвуют в элементарных актах анодного растворения. В результате образования ими адсорбционных комплексов уменьшается сила связи поверхностных ионов M^{z+} со своей решеткой и возникает их связь с раствором. Через среднее время жизни τ эти ионы в составе комплексов переходят в электролит со скоростью $i \sim 1/\tau$. Этот процесс можно назвать ионизацией комплексов.

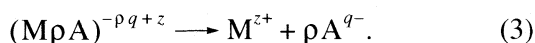
В соответствии с изложенным современная теория анодного растворения рассматривает металлическую поверхность, как единый электрод, на котором статистически независимо протекают сопряженные реакции ионного обмена, описываемые методами химической кинетики. Элементарный акт реакции перехода в электролит иона M^{z+} в [5, 6] представлен следующей схемой:

I. Стадии хемосорбции аниона A^{q-} 

где q – его зарядность, σ – доля частично переносимого электронного заряда, образующего хемосорбционную связь; $(M\rho A)^{-\rho q + \sigma}$ – поверхностный комплекс; взаимодействие анионов с металлом зависит от его потенциала.

II. Стадии ионизации комплекса $(M\rho A)^{-\rho q + \sigma}$ с переходом его в раствор

III. Стадии химического преобразования комплекса в растворе (если оно имеет место), например его диссоциации



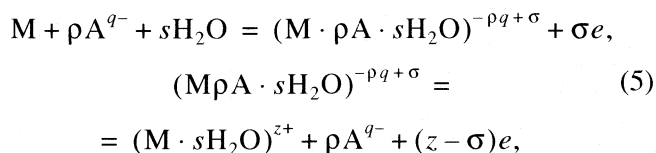
В результате анионы, оказав активирующее действие, регенерируются. Суммарная скорость перехода ионов M^{z+} в электролит по уравнениям (1)–(3) определяется формулой

$$i_a = k[A^{q-}]^p \exp(\alpha Fz\phi/(RT)), \quad (4)$$

где k – константа скорости реакции, α – коэффициент переноса. Примером каталитического участия анионов в элементарном акте служит растворение железа в щелочных растворах со скоростью

$$i_a = k[OH^-]^p \exp(\alpha Fz\phi/(RT)).$$

В элементарных актах могут участвовать и молекулы растворителя (например, H_2O). Они входят в состав адсорбционных комплексов, упрочняя их связь с раствором. Вследствие этого уменьшаются энергетические барьеры перехода поверхностных ионов M^{z+} в раствор. В случае дефицита водного растворителя его нужно учитывать в схеме (I–III) явно, именно в виде



где $(M\rho A \cdot sH_2O)^{-\rho q+\sigma}$ – адсорбционный комплекс, $(M \cdot sH_2O)^{z+}$ – частично гидратированный ион металла.

Основные состояния поверхности металла в водном электролите. Единая модель процессов анодного растворения

Поведение металла в электролите определяется, при прочих равных условиях, межфазным скачком потенциала ϕ . С увеличением ϕ плотность тока растворения основных металлов Fe, Ni, Cr, Co, Cu и др. изменяются в соответствии с поляризационной кривой, принципиальный вид которой представлен на рис. 1. Она состоит из участков активного растворения I, активно-пассивного перехода II, пассивной области III и транспассивного перехода IV. Я.М. Колотыркиным установлено, что кривую рис. 1 можно получить как поляризацией металлического электрода, так и введением в раствор соответствующих окислителей, но величина потенциала ϕ является решающим фактором. На этом основаны методы [7] всестороннего экспериментального исследования анодного растворения.

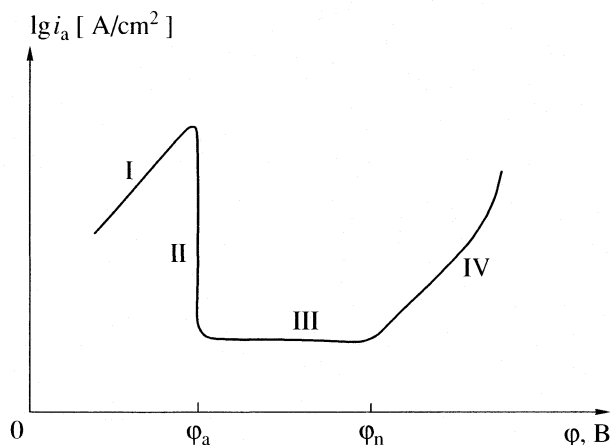


Рис. 1. Принципиальная форма поляризационной кривой анодного растворения металлов.

Каждому участку поляризационной кривой рис. 1, т.е. каждому состоянию металла соответствует группа процессов, определяющих кинетические закономерности. Участок I активного растворения полностью описывается реакциями (1)–(3) с плотностью тока i_a , экспоненциально зависящему от анодного потенциала ϕ в соответствии с (4). На участке II активно-пассивного перехода (рассмотренного в [8]) совместно с реакциями (1)–(3) происходит конкурирующий процесс образования пассивирующего слоя по механизму рождения двумерных кристаллических зародышей оксида. Соответственно вся поверхность металла разделяется на активную и запассивированную. В [8] показано, что скорость W зародышеобразования определяется формулой

$$W = W_0 \exp[-\{2\Psi^2/(kT)\} / \{ze(\phi - \phi_0) + \Psi_0 - \Psi\}],$$

где Ψ – энергия парных межчастичных связей в зародыше, Ψ_0 – энергия связей частиц зародыша и металлической подложки. Вследствие более сильной зависимости $W(\phi)$ от потенциала активное растворение со скоростью (4) подавляется и к концу участка II вся поверхность металла покрывается сплошным монослоем пассивирующего оксида. Происходит переход в область пассивности. При этом протяженность участка II составляет всего лишь (50–70)mv, и на столь узком интервале значений потенциала анодный ток уменьшается на 5–7 порядков. На рис. 1 этому, чрезвычайно большому, эффекту соответствует почти вертикальный ход (т.е. спад) участка II поляризационной кривой.

Слой пассивирующего оксида отделяет поверхность металла от электролита. Поэтому возникают две межфазные границы, именно граница МО (металла с оксидом) и граница ОЭ (оксида с электролитом). Соответственно растворение запассивированного металла возможно лишь при

наличии ионного массопереноса через пассивирующий слой. Массоперенос начинается уже на участке II активно-пассивного перехода. Он происходит здесь через кристаллические зародыши оксида, покрывающие часть поверхности металла. В пассивной области III массоперенос является наиболее существенным. Его рассмотрение проведено ниже.

Единая модель анодного растворения. Систематизируя изложенное можно сформулировать принципиальную модель основных процессов анодного растворения при всех значениях потенциала ϕ . Она состоит из активного растворения на участках I и II по трехстадийной схеме (1)–(3); перехода ионов через межфазные границы МО и ОЭ на участках II и III; кристаллизации пассивирующего оксида на участке II; массопереноса в пассивирующем оксиде на участке II и III; транс-пассивного перехода на участке IV.

Общность единой модели этих пяти процессов определяется тем, что для большинства металлов характерны одни и те же основные процессы и состояния, рассмотренные выше. Их кинетика неодинаково зависит от межфазных скачков потенциала. Поэтому их интенсивность на разных участках поляризационной кривой рис. 1 существенно различна, чем и обусловлена смена доминирующих процессов и, следовательно, состояний металла при росте межфазного потенциала.

Но вместе с тем рассмотренная модель основных процессов не может описать все многообразие коррозионных явлений и является лишь основой (каркасом), модифицируя и дополняя которую учетом специфических факторов можно рассматривать конкретные различные системы. Так, аморфность структуры пассивирующего оксида (в случае вентильных металлов Al, Ti, Ta и др.) можно учесть, допустив статистический разброс межатомных расстояний и их угловых направлений, считая эти величины распределенными по Гаусу с острым пиком.

Пассивное состояние металлов

Практическое значение пассивного состояния на участке III определяется уменьшением скорости растворения металлов на 5–7 порядков сравнительно с активной областью. Этим диктуется актуальность его исследования. В механизме функционирования стационарного пассивирующего слоя (ПС), образованного оксидом M_nO_m одним из основных факторов является различие состояний металлической и кислородной подрешеток оксида.

Ионы $M_{ок}^{z+}$ первой из них непрерывно уходят в электролит (растворяются) через границу ОЭ. Однако их уход компенсируется подводом ионов $M_{ок}^{z+}$ через ПС от металла, поверхность S которо-

го (т.е. граница МО) служит их стационарным источником. Обеспечивая ток этих ионов, она отодвигается со скоростью

$$v = i_a / (zF)(M/\rho), \quad (6)$$

где M и ρ – мольная масса и плотность металла. Соответственно в ПС существует стационарный электродиффузионный поток ионов $M_{ок}^{z+}$, рассматриваемый ниже. И лишь благодаря этому металлическая подрешетка стабильно функционирует, постоянно обновляя свой ионный состав.

Состояние кислородной подрешетки иное. Вследствие отсутствия источников ионов $O_{ок}^{2-}$ ее состав должен сохраняться неизменным, как условие существования ПС. Согласно исследованиям [8, 9] это условие может выполняться лишь в результате равновесного обмена кислородом между подрешеткой и адсорбированными молекулами воды $H_2O_{ад}$. Обмен соответствует общему положению термодинамики о том, что равновесие фаз всегда является динамическим.

Из изложенного видно, что сохраняющийся состав кислородной подрешетки должен смещаться вслед за поверхностью S металла, непрерывно удаляющуюся вследствие растворения со скоростью

(6). Это смещение создает поток ионов $O_{ок}^{2-}$, противоположный потоку ионов металла, т.е. пассивирующий слой является сугубо динамической системой, не имеющей структурного постоянного скелета.

В результате стационарного ухода в раствор ионов $M_{ок}^{z+}$ и стационарного смещения ионов $O_{ок}^{2-}$ в сторону металла разрываются межчастичные связи и, следовательно, исчезают поверхностные ячейки оксида. Их разрушение может компенсироваться лишь образованием его новых ячеек на противоположной, т.е. внутренней границе МО.

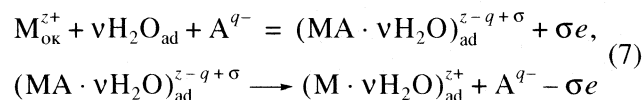
Для этого пограничные ионы $O_{ок}^{2-}$ должны внедряться в металл, образуя в нем пограничный слой ΔM . В нем формируются новые ячейки M_nO_m , т.е. происходит “переработка” металла в пассивирующий оксидный слой.

Таким образом, в пассивирующем слое существуют взаимно противоположные стационарные потоки. Это движение ионов происходит по вакансионному механизму в сильном электрическом поле, нарушающем закон Ома. Его можно назвать прыжковой миграцией, сопровождаемой образованием и диффузией неравновесных (т.е. нетепловых) вакансий, которым в механизме пассивности принадлежит важная роль, рассмотренная ниже. Ионные потоки обеспечивают реагентами электрохимические реакции на межфазных границах МО и ОЭ, связывая их кинетически и структурно. Указанные принципиальные аспек-

ты механизма пассивности (т.е. процессы на межфазных границах МО, ОЭ и ионный массоперенос между ними) детальнее рассматриваются ниже.

Межфазная граница ОЭ пассивирующего оксида с электролитом

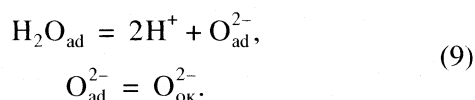
На границе ОЭ происходят два основных процесса. Во-первых, переход в электролит ионов $M_{ок}^{z+}$ по реакциям



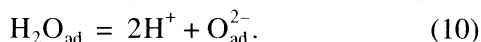
со скоростью

$$i_a = k N_M [A^{q-}] \exp\{\alpha(z - \sigma)F\phi/(RT)\}, \quad (8)$$

где N_M – плотность ионов $M_{ок}^{z+}$ на поверхности оксида. Уравнения (7), (8) соответствуют кинетической схеме (1)–(5). Во-вторых, это равновесный обмен кислородом между ПС и адсорбированной водой



Суммарно из (9) следует реакция К. Феттера [9]



В общем случае скорость реакции (10) равна

$$i_0 = \vec{k} [H_2O] N_M \exp\{\alpha z_0 F\phi/(RT)\} - k N_0 [H^+]^2 \exp(-\beta z_0 F\phi),$$

где N_M, N_0 – поверхностные концентрации ионов оксида, $z_0 = 2$. При равновесии

$$i_0 = 0, \quad \phi = \phi_p.$$

Отсюда находим потенциал равновесного кислородного обмена

$$\phi_p = RT/(z_0 F) \ln \{ (\vec{k}/\overset{\leftarrow}{k}) (N_0/N_M) ([H^+]^2/[H_2O]) \}. \quad (11)$$

Оценить численно величину ϕ_p можно с помощью соотношений

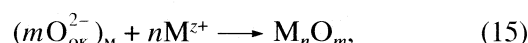
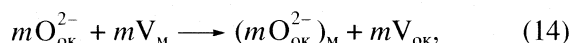
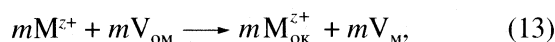
$$\phi_a = \phi_p + \Delta\phi, \quad \Delta\phi = E\delta_a, \quad E = (\phi_p - \phi_p)/\delta_p,$$

где $\Delta\phi$ и E – скачок потенциала и поле в ПС; ϕ_a и ϕ_p – потенциалы начала и конца пассивной области (т.е. участка III поляризационной кривой (рис. 1)); δ_a и δ_p – толщина ПС в начале и конце участка III. Отсюда находим

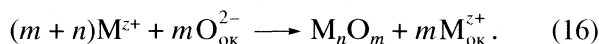
$$\phi_p = (\phi_a \delta_p - \phi_p \delta_a) / (\delta_p - \delta_a). \quad (12)$$

Межфазная граница МО металл–оксид. Сравнение с экспериментом

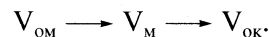
Согласно предыдущему основным стационарным процессом на границе МО является образование новых ячеек пассивирующего оксида $M_n O_m$, компенсирующее их растворение на его внешней границе ОЭ с электролитом. Этот процесс, названный выше переработкой металла в оксид, происходит в пограничном слое ΔM металла и состоит из трех последовательных стадий



где $V_M, V_{ом}$ и $V_{ок}$ – вакансии в решетке металла и подрешетках оксида (металлической и кислородной соответственно). Суммарное уравнение стадий (13)–(15)



В первой стадии (13) m ионов M^{z+} через границу МО переходят в оксид, превращаясь в ионы $M_{ок}^{z+}$ и диффундируя через ПС в электролит. На их месте в ΔM возникает m вакансий V_M . Они необходимы для второй стадии (14), именно внедрения m ионов $O_{ок}^{2-}$ в пограничный слой ΔM металла. Наконец на последней стадии (15) в этом слое m ионов $(O_{ок}^{2-})_M$ связываются с n ионами M^{z+} металла и формируется ячейка $M_n O_m$. Таким образом, на образование каждой ячейки $M_n O_m$ затрачивается не n , а $(n + m)$ ионов металла. При этом на межфазной поверхности МО происходит взаимное превращение вакансий



Вакансии $V_{ом}$ исчезают, вакансии $V_{ок}$ диффундируют через ПС к электролиту, а вакансии V_M в слое ΔM являются посредниками, связывающими все процессы.

Найдем, далее, скорости стадий (13)–(15). Обозначим плотности их ионных токов соответственно через $i_{гМ}, i_{гК}, i_{\omega}$. В стационарном режиме образование вакансий V_M и их заполнение внедряющимися в слой ΔM ионами $O_{ок}^{2-}$ происходит одновременно, т.е. скорости стадий (13) и (14) совпадают. Поэтому

$$i_{гМ} = i_{гК}, \quad (17.1)$$

а полная плотность i_r тока ионов M^{z+} через границу ОМ, измеримая на опыте, равна

$$i_r = i_{гМ} + i_{\omega}. \quad (17.2)$$

Соотношение (17.2) соответствует тому, что на образование ячейки M_nO_m по реакциям (13) и (15) затрачивается не n , а $(n+m)$ ионов M^{z+} . Кроме того, ток i_r совпадает со стационарным током растворения запассивированного металла, т.е.

$$i_a = i_r \quad (17.3)$$

Если в 1 с в единице объема слоя ΔM образуется ω ячеек M_nO_m , то на них затрачивается $n\omega$ ионов M^{z+} и $m\omega$ ионов $O_{ок}^{2-}$. Соответствующие этим затратам плотности токов металла и кислорода равны

$$\begin{aligned} i_\omega &= n\omega ze, \\ i_{гк} &= m\omega 2e. \end{aligned} \quad (17.4)$$

Отсюда имеем с учетом (17.1)

$$i_\omega = ni_{гк}/\gamma m = ni_{гм}/\gamma m, \quad \gamma = 2/z, \quad (17.5)$$

а число ω ячеек, возникающих в 1 с на 1 см^2 поверхности МО равно с учетом (17.4)

$$\omega = i_\omega/(nze) = i_r/(\gamma m + n)ze.$$

Согласно (17.2) и (17.5) плотность полного тока i_r равна

$$i_r = (\gamma m + n)i_{гм}/\gamma m. \quad (17.6)$$

В (17.6) плотность i_r полного тока через границу МО представляет особый интерес, благодаря его измеримости на опыте. Согласно экспериментальной формуле Гюнтершульце [9–11]

$$\begin{aligned} i_r &= i_{r0} \exp(\beta E), \quad \beta = \alpha a_m z F / (RT), \\ E &= \Delta\phi / \delta(\phi), \quad \Delta\phi = \phi - \phi_p, \end{aligned} \quad (18)$$

где a_m – межатомное расстояние; $\Delta\phi$, E – скачок потенциала и напряженность поля в ПС; $\delta(\phi)$ – его толщина, причем соответственно (17.3)

$$\delta(\phi) = \beta(\phi - \phi_p) / \ln(i_a/i_{r0}). \quad (19)$$

Предэкспонента i_{r0} определяется из независимых температурных измерений.

Для теоретического определения i_r вначале найдем величину $i_{гм}$ в (17.6), т.е. скорость переходов через границу МО ионов M^{z+} по реакции (13). Переходят все ионы, кинетическая энергия $m v^2/2$ которых достаточна для преодоления энергетического барьера на межфазной границе МО. Должно быть

$$m v^2/2 \geq m v_{кр}^2/2 \approx \Delta U - \alpha e z W a_m, \quad (20)$$

где ΔU – скачок энергии межчастичных связей в металле и оксиде [12], $v_{кр}$ – минимальная скорость иона M^{z+} , нужная для преодоления барьера. Плотность $i_{гм}$ тока переходов ионов с учетом их распределения по Максвеллу запишем в виде

$$i_{гм} = A \int_{m v_{кр}^2/2}^{\infty} dv \exp\{-m v^2/(2kT)\}, \quad A = \text{const.}$$

Отсюда для искомой плотности i_r полного тока через границу МО получаем с учетом (17.6) и (20) формулу

$$\begin{aligned} i_r &= i_{r0} \exp(\beta E), \quad \beta = \alpha z F a_m / (RT), \\ i_{r0} &= A k T \exp\{-\Delta U/(kT)\} (\gamma m + n) / \gamma m. \end{aligned} \quad (21)$$

Коэффициент A в (21) может зависеть от температуры T , от формирования ячейки в слое ΔM и других факторов. Его вычисление служит автономной задачей. Совпадение (21) с экспериментальной формулой Гюнтершульце (18) подтверждает изложенную теорию.

Ионный перенос в оксидном пассивирующем слое ПС. Сравнение с экспериментом

Без ионного массопереноса в решетке ПС, т.е. без электродиффузии ионов $M_{ок}^{z+}$ и $O_{ок}^{2-}$ слой не смог бы существовать. Она обеспечивает необходимыми реагентами кинетику межфазных процессов на границах МО и ОЭ, поддерживая неравновесную структуру ПС. Диффузия создает также подсистему неравновесных (т.е. не тепловых, а обусловленных уходом в электролит ионов $M_{ок}^{z+}$) вакансий, без которых невозможны ни реакции (12)–(14) на границе МО, ни кислородный обмен (10) К. Феттера на границе ОЭ. От их концентрации, т.е. точечной дефектности структуры ПС зависит, как показано ниже, транспассивный переход и, следовательно, протяженность области пассивности. Ионные потоки обеспечивают рост толщины $\delta(\phi)$ пассивирующего слоя, на которой затрачивается избыточная разность потенциала $\Delta\phi = \phi - \phi_p$. Благодаря этому на границе ОЭ во всей пассивной области поддерживается значение потенциала $\phi = \phi_p$ равновесного кислородного обмена (9), (10) К. Феттера.

Уравнения электродиффузии ионов. Потоки j_m и j_k ионов $M_{ок}^{z+}$ и $O_{ок}^{2-}$ в подрешетках оксида направлены противоположно, т.е. к границам ОЭ и МО соответственно. Поток j_m компенсирует уход ионов $M_{ок}^{z+}$ в электролит, а поток j_k поддерживает внедрение ионов $O_{ок}^{2-}$ в металл.

Благодаря этому неравновесный пассивирующий слой стабильно функционирует. Движение ионов происходит в сильном электрическом поле, нарушающем закон Ома. Его можно моделировать переходами ионов между соседними атомными плоскостями, отстоящими на межатомные

расстояния a_M или a_K . В этом смысле оно является прыжковой миграцией ионов.

Обозначим концентрации ионов $M_{ок}^{z+}$ и $O_{ок}^{2-}$ и неравновесных вакансий $V_{ом}$ и $V_{ок}$ в металлической и кислородной подрешетках ПС (т.е. плотности занятых и вакантных узлов) через $N_M(x)$, $N_K(x)$ и $N_{MV}(x)$, $N_{KV}(x)$, т.е.

$$N_M = [M_{ок}^{z+}], \quad N_{MV} = [V_{ом}]$$

$$N_K = [O_{ок}^{2-}], \quad N_{KV} = [V_{ок}],$$

Безразмерные концентрации вакансий равны

$$c_M(x) = N_{MV}/N_{MO}, \quad c_K(x) = N_{KV}/N_{KO},$$

$$N_{MO} = N_M + N_{MV}, \quad N_{KO} = N_K + N_{KV}. \quad (22)$$

Можно показать [13], что выражения для потоков имеют вид

$$j_M = -D_M c_M N_M / a_M - D_M c_M \delta N_M / \delta x, \quad \delta N_M / \delta x > 0$$

$$j_K = -D_K c_K / a_K - D_K c_K \delta N_K / \delta x, \quad \delta N_K / \delta x < 0, \quad (23)$$

где коэффициенты диффузии

$$D_M = a_M^2 v \exp\{-W_{MO} - \Delta W_M\} / (kT),$$

$$D_K = a_K^2 v \exp\{-W_{KO} - \Delta W_K\} / (kT).$$

Величины ΔW_M , ΔW_K равны

$$\Delta W_M = \alpha_M a_M Z_M e E, \quad \Delta W_K = \alpha_K a_K Z_K e E. \quad (24)$$

Они учитывают влияние электрического поля E , существенно уменьшающего энергии W_{MO} , W_{KO} активации диффузионных скачков ионов $M_{ок}^{z+}$ и $O_{ок}^{2-}$. Уравнения электродиффузии

$$\partial N_M / \partial t = -\partial j_M / \partial x,$$

$$\partial N_K / \partial t = -\partial j_K / \partial x,$$

причем $x=0$ и $x=\delta(\varphi)$ являются координатами границ ОЭ и МО соответственно. В стационарном режиме из системы соотношений (22)–(24) следуют уравнения для концентраций $c_M(x)$, $c_K(x)$ в виде

$$D_M c_M (1 - c_M) / a_M - D_M c_M d c_M / dx + v (1 - c_K) =$$

$$= v N_{мет} / N_{MO},$$

$$-D_K c_K (1 - c_K) / a_K -$$

$$-D_K c_K d c_K / dx + v (1 - a_K) = 0, \quad (25)$$

$$0 \leq x \leq \delta(\varphi).$$

Граничные условия:

$$c_M(0) = c_{M1}, \quad c_M(\delta) = 0$$

$$c_K(0) = 0, \quad c_K(\delta) = c_{M2},$$

где скорость v движения границы МО и толщина оксида $\delta(\varphi)$ определены формулами (18) и (19),

$N_{мет}$ – концентрация занятых узлов в решетке металла.

Транспассивный переход. Сравнение с экспериментом. Неравновесные вакансии с концентрациями $c_M(x)$, $c_K(x)$ создают электрический заряд и напряжения в структуре оксида. Они определяют ее точную дефектность, от которой зависит протяженность пассивной области на рис. 1.

Действительно, точечная дефектность кристаллов, в том числе ионных, не может превышать некоторый предел, зависящий от прочности их структуры. Существует критическая, т.е. максимально допустимая величина дефектности $c_{кр}$, превышение которой ведет к разрушению структуры. Например, согласно [14] для кубической структуры черно-белых шаров $c_{кр} \approx 0.2$ (дефектность в [14] создается постепенным удалением одноцветных шаров).

В пассивирующем слое причиной образования вакансий, их источником является процесс ухода ионов M^{z+} в электролит по реакциям (1)–(3). Поэтому максимально значение концентрации вакансий c_{M1} на границе ОЭ. Из приближенного решения задачи (25) получаем уравнение для c_{M1} вида

$$2c_{M1} + c_{M1}^2 - 2q\delta(\varphi) = 0,$$

$$q = v/D_M (N_{мет}/N_{MO} - 1), \quad (26)$$

$$\delta(\varphi) = \beta(\varphi - \varphi_p) / \ln(i_a/i_{r0}), \quad v = i_a/(zF)(M/\rho).$$

Из (26) следует, что максимально допустимому значению $c_{Mmax} = c_{кр}$ соответствуют предельные (т.е. максимально допустимые) значения δ_p и φ_p толщины оксида и анодного потенциала, равные

$$\delta_p = (2c_{кр} + c_{кр}^2), \quad c_{кр} = (c_{M1})_{max} \quad (27)$$

$$\varphi_p = \varphi_p + \delta_p / \beta \ln(i_a/i_{r0}),$$

где согласно (12)

$$\varphi_p = (\varphi_a \delta_p - \varphi_p \delta_a) / (\delta_p - \delta_a).$$

При $\varphi > \varphi_p$ структура ПС перегружается вакансиями, синхронное изменение потенциала φ и толщины $\delta(\varphi)$ нарушаются, и происходит транспассивный переход. Таким образом, пассивное состояние сохраняется лишь в интервале значений анодного потенциала $\Delta\varphi = (\varphi_p - \varphi_a)$, где φ_p – потенциал транспассивного перехода.

Рассмотренная взаимная связь значений потенциала φ , толщины $\delta(\varphi)$ и концентрации вакансий $c_M(\varphi)$, определяющая предельные значения δ_p и φ_p по формулам (27), физически очевидна. Действительно, согласно изложенному, толщина $\delta(\varphi)$ с ростом φ должна увеличиваться, так как на ней затрачивается избыток потенциала $\Delta\varphi = (\varphi - \varphi_p)$. Но с этим увеличением растет и концентрация вакансий $c_{M1} \sim \delta(\varphi) d c_M(x) / dx$, величина которой ограничена значением $c_{кр}$. Это ведет к транспассивному переходу при потенциале φ_p . Поэтому толщина

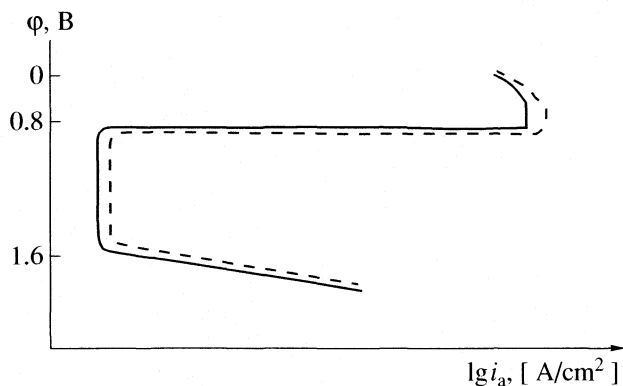


Рис. 2. Зависимости плотности $i_a(\varphi)$ тока анодного растворения. Штриховая линия – теоретическая, сплошная – данные [12] для Fe в 1 н. KCl.

$\delta(\varphi)$, изменение которой поддерживает неизменным значение потенциала φ_p кислородного равновесия К. Феттера является фактором, регулирующим функционирование ПС во всей пассивной области и вместе с тем ограничивающим ее протяженность (в случае Al и др. металлов с аморфной структурой ПС ситуация иная, ибо в этих случаях концентрация вакансий c_v слабо зависит от $\delta(\varphi)$).

Соотношения (27) представляют систему трех уравнений для φ_p , φ_n и δ_p . Отсюда для электрохимической системы Fe в 1 н. растворе KCl при $c_{кр} \sim 0.2$ получается $\varphi_n \sim 1.6$ В, $\varphi_p \sim 0.43$ В, $\delta_p \sim 2 \times 10^{-7}$ см, что согласуется с экспериментальными данными [9, 12, 13]. Соответствие изложенной теории и эксперимента отражено на рис. 2.

Принятое значение $c_{кр} \sim 0.2$ можно интерпретировать. При объяснении экспериментальных данных [9–11] о составе пассивирующего оксида считают, что он состоит из более тонких слоев. Например, на металлическом электроде Fe у его границы МО с координатой $x = \delta(\varphi)$ это якобы слой оксида Fe_3O_4 , а у границы ОЭ с координатой $x = 0$ это уже слой Fe_2O_3 . Но так как толщина $\delta(\varphi)$ не превышает десятков Ангстрем, то допущение о многослойности ПС непонятно. В действительности при смещении по координате от металла к электролиту концентрация вакансий $c_m(x)$ возрастает и, следовательно, уменьшается отношение $N_m(x)/N_k(x)$ катионов и анионов в слое одного и того же оксида. Для оценки максимально допустимой концентрации c_{M1} вакансий на границе ОЭ рассмотрим величину

$$(N_{Mo} - N_{Mv}) / (N_{Ko} - N_{Kv}) = \alpha(1 - c_{M1}) / (1 - c_{K1}),$$

$$\alpha = N_{Mo} / N_{Ko},$$

где α определяет соотношение катионов и анионов в бездефектных оксидах. Для Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и FeO_2 значения α равны $\alpha_1 = 3/4$, $\alpha_2 = 2/3$ и $\alpha_3 = 1/2$. Количество вакансий в их подрешетках, необхо-

димое для уменьшения α_1 до значения α_2 , или уменьшения α_2 до значения α_3 определяется уравнениями

$$\alpha_1(1 - c_{M1}^{(1)}) / (1 - c_{K1}^{(1)}) = \alpha_2,$$

$$\alpha_2(1 - c_{M1}^{(2)}) / (1 - c_{K1}^{(2)}) = \alpha_3,$$

$$c_{K1}^{(1)} \sim c_{K1}^{(2)} \sim 0.$$

Отсюда

$$c_{M1}^{(1)} = (1 - \alpha_2 / \alpha_1) \sim 0.1,$$

$$c_{M1}^{(2)} = (1 - \alpha_2 / \alpha_3) \sim 0.2.$$

Поэтому принятое выше в качестве критического значение $c_{кр} \sim 0.2$ означает, что дефектность $c_m(x, \varphi)$ пассивирующего оксида Fe_2O_3 на поверхности $x = 0$ (т.е. на границе ОЭ с электролитом) при потенциале $\varphi \sim \varphi_n$ возрастает настолько, что его состав здесь соответствует оксиду FeO_2 , который неустойчив и хорошо растворяется. Следовательно, при увеличении потенциала $\varphi > \varphi_n$ толщина $\delta(\varphi_n)$ уже не может расти и совершается транспассивный переход.

Электрическое поле φ_c в пассивирующем слое ПС. Электрическое поле φ_c определяется уравнением

$$d^2\varphi_c(x)/dx^2 = -4\pi\rho(x)/\epsilon,$$

$$\varphi(0) = \varphi_p, \quad \varphi_c(\delta) = \varphi,$$

$$0 \leq \varphi \leq \delta(\varphi),$$

где $\rho(x)$ – плотность заряда, создаваемая неравномерными вакансиями в решетке ПС. Он состоит из ионной ρ_n и электронной ρ_e составляющих

$$\rho_n = e[z_m N_m(x) - z_k N_k(x)],$$

$$\rho_e = -e c_e(x).$$

Перейдем к безразмерным переменным

$$y = x/\delta(\varphi), \quad 0 \leq y \leq 1,$$

$$n_{m,k}(y) = N_{m,k}(y)/N_0, \quad N_0 = N_k + N_m,$$

$$n_e(y) = c_e(y)/(N_0 z_m),$$

$$\bar{\rho}(y) = n_m(y) - n_k(y)z_k/z_m - n_e(y).$$

Решение уравнения (27) следующее

$$\varphi_c(y) = \varphi_p + (\varphi + \varphi_p)y - \Phi_0 Q(y),$$

$$Q(y) = \int_0^y d\eta \int_0^\eta \bar{\rho}(r) dr - y \int_0^1 d\eta \int_0^\eta \bar{\rho}(\xi) d\xi, \quad (28)$$

$$\Phi_0 = 4\pi z_m F (N_0 / N_{ab}) \delta^2(\varphi) / \epsilon,$$

где N_{ab} – число Авагадро. Вследствие малости параметра $\Phi_0 \sim \delta^2$ последним слагаемым в (28), т.е. влиянием объемного заряда тонкого оксидного

слоя, можно пренебречь. Поэтому поле в ПС определяется граничными условиями, т.е.

$$\varphi(y) \approx \varphi_p + (\varphi - \varphi_p)y,$$

$$E = d\varphi_c(y)/dy = (\varphi - \varphi_p)/\delta(\varphi).$$

При значении скачка потенциала $\Delta\varphi = (\varphi - \varphi_p) \sim 1$ В, поле в ПС толщиной $\delta(\varphi)$ составляет

$$E \sim (10^6 - 10^7) \text{ В/см.}$$

Его величиной определяется существенная роль межфазного скачка потенциала в поведении металла в растворе электролита. Поле E определяет также величины $\Delta W_{м,к}$ в формулах (24); зависимость ионных токов от поля E экспоненциальная.

Теория микрогальванических элементов на поверхности анодно-растворяющегося металла

Представление о микроэлементах еще используется. Предполагают, что поверхность S анодно-растворяющегося металла состоит из коротко замкнутых анодных и катодных микроучастков, возникающих благодаря наличию в решетке металла микропримесей. Группы атомов основного металла и примесей якобы образуют соответственно микроаноды и микрокатоды с потенциалами φ_a и φ_k , а плотность i тока анодного растворения равна

$$i = (\varphi_a - \varphi_k)(n/r),$$

где r – омическое сопротивление микропар, n – их плотность на S .

В случае спектрально-чистых металлов, амальгам, ртути и др., когда гипотеза о микропримесях вообще бессмысленна и поверхность S эквипотенциальна, причиной микропар считают различную активность ее атомов, флуктуирующую вследствие тепловых колебаний в решетке металла, или же микронеоднородности на этой поверхности, и т.д.

Но при этом не замечается, что скорость растворения зависит от анодного потенциала экспоненциально (т.е. является активационным процессом) и законом Ома не описывается. Не замечается также, что к микросистемам, состоящим из небольших групп атомов приходится применять макропонятия (омического сопротивления, напряжения в электрической цепи, закон Ома и др.).

В действительности ни сочетания различных атомов, ни различие в их расположении на поверхности или в их активностях не могут создать градиент электрического потенциала между участками этой поверхности. При этом, конечно, анодно-растворяющая металлическая поверхность энергетически неоднородна хотя бы вследствие зерновой структуры реальных металлов и современная электрохимическая теория это корректно учиты-

вает. Но несмотря на все противоречия гипотеза о микрогальванических парах еще существует благодаря своей кажущейся простоте и наглядности.

Таким образом, систематизируя результаты можно сформулировать принципы теории анодного растворения металлов в электролите.

Анодное растворение происходит по электрохимическому механизму (1)–(3). В его элементарных актах участвуют анионы раствора и молекулы водного растворителя, образующие промежуточные адсорбционные комплексы. Их прочность и, следовательно, скорость растворения определяются анодным потенциалом и составом раствора. При наличии в нем нескольких анионов различной природы происходит их конкуренция при адсорбции на поверхности металла. Ею в значительной мере обусловлено многообразие коррозионных явлений.

Теория должна одновременно охватывать все основные состояния металла в растворе электролита, именно активного растворения, зарождения пассивирующего слоя в области активно-пассивного перехода, пассивного состояния, питтинга, транспассивного перехода. Она должна одновременно описывать соответствующие им четыре участка I–IV поляризационной кривой рис. 1 и их смену. И если, например, теория не в состоянии описать транспассивный переход, то она уже не удовлетворительна, ибо этот переход однозначно определяется всем механизмом функционирования пассивирующего слоя.

Общность формы поляризационных кривых большинства металлов Fe, Cr, Ni, Co и др., состоящих из участков I–IV, указывает на то, что перечисленные основные состояния металлов обусловлены совокупностью одновременно протекающих главных процессов, кинетика которых неодинаково зависит от анодного потенциала φ . Поэтому с ростом φ неодинаково изменяется их интенсивность, с чем и связана смена состояний. Каждому состоянию соответствует доминирующий процесс. Например, на участке активно-пассивного перехода межчастичная связь ионов металла и кислородных ионов адсорбированных молекул H_2O настолько возрастает (сравнительно с активным растворением), что начинает доминировать образование двумерных кристаллических зародышей пассивирующего оксида. В пассивной области он становится главным, чем и обусловлено пассивное состояние.

Единая модель главных процессов, исключая какие-либо произвольные допущения, состоит по крайней мере из а) активного растворения металла, б) гетерогенной кристаллизации двумерных зародышей пассивирующего оксида в результате взаимодействия поверхностных ионов M^{z+} с граничным слоем молекул воды, в) перехода ионов M^{z+} из его решетки в решетку пассивиру-

шего оксида, г) последующего ионного массопереноса через оксид и перехода ионов M^{z+} в электролит.

Эта модель не может, конечно, охватить специфику различных металлов. Ее нужно рассматривать лишь как основу ("каркас"), дополняя и модифицируя которую учетом специфических факторов можно изучать различные системы. Изложенная выше теория открыта для таких дополнений.

Единая модель должна учитывать физические факторы, роль которых в механизме анодного растворения особенно существенна. К ним относятся а) наличие в пассивирующем слое сильного, нарушающего закон Ома электрического поля, понижающего электрические барьеры ионных переходов через межфазные границы и их диффузионных скачков по вакантным узлам решетки; б) межфазное равновесие К. Феттера на границе оксида с электролитом, обеспечивающее стационарное существование его анионной подрешетки и, следовательно, стабильное функционирование термодинамически неравновесного (в целом) пассивирующего слоя; в) наличие в решетке оксида высокой концентрации неравновесных вакансий и их диффузионных потоков в его подрешетках, направленных к границам с металлом (подложкой) и электролитом. Эти вакансии обеспечивают кинетику электрохимических реакций на границах и определяют значение потенциала транспассивного перехода, т.е. протяженность пассивного перехода.

Дальнейшее развитие теории анодного растворения связано по крайней мере с рассмотрением

микромеханизма элементарного акта, пассивности сплавов и др. Для решения этих и других задач необходимы изложенные выше аспекты этой большой проблемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колотыркин Я.М. // Успехи химии. 1962. Т. 31. С. 322.
2. Колотыркин Я.М. // Хим. пром-ть. 1963. № 9. С. 38.
3. Колотыркин Я.М. // Защита металлов. 1967. Т. 3. С. 131.
4. Колотыркин Я.М. // Металл и коррозия. М.: Металлургия, 1985. 88 с.
5. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. // Электрохимия. 1973. Т. 9. С. 624.
6. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. // Там же. 1973. Т. 9. С. 624.
7. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. школа, 1975. 568 с.
8. Попов Ю.А., Саха С. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 536.
9. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
10. Феттер К. Коррозия металлов. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 40 с.
11. Vetter K.J. // Elektrochim. Acta. 1973. V. 18. P. 32.
12. Куммель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: ГИФМЛ, 1963. 696 с.
13. Попов Ю.А. Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой. М.: Наука, 1955. 200 с.
14. Lano M. Abd Ramirez B. // J. of Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 42.

УДК 541.14

ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАЦИИ И ФОТОВЫЦВЕТЕНИЯ МЕРОЦИАНИНА-540 МЕТОДОМ РЕЗОНАНСНОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ

© 2007 г. Е. А. Кожина, А. М. Тихомиров, Л. А. Козырь, А. А. Кягова, А. Я. Потепенко

*Российский государственный медицинский университет, Москва**E-mail: potap@hotmail.com*

Поступила в редакцию 02.06.2006 г.

Методами регистрации резонансного светорассеяния (РСР) и абсорбционной спектрофотометрии исследована агрегация МЦ-540, вызванная добавлением КСl. Установлено, что в воде МЦ-540 присутствует в форме Н-димеров и мономеров с максимумами поглощения ~500 и 535 нм (эти формы не обладают РСР). Отмечено, что добавление соли в концентрациях ниже 0.15 М привело к гипохромному эффекту без изменения формы спектра поглощения; одновременно с гипохромным эффектом возникла широкая полоса РСР ~ 420–460 нм, принадлежащая крупным агрегатам красителя Н-типа. Показано, что возникновение этих агрегатов никак не проявлялось в спектрах поглощения. Установлено, что при концентрациях КСl выше критической (0.15 М) появляется новая полоса поглощения ~517 нм; параллельно возникла интенсивная и близкая по форме полоса РСР, что доказывает формирование крупных надмолекулярных агрегатов МЦ-540. Сопоставление данных спектрофотометрии и РСР показало, что крупные агрегаты МЦ-540 более фотолabile, чем димеры и мономеры.

Мероцианин-540 (МЦ-540, 62796-23-0) – анионный краситель (рис. 1), применяемый как флуоресцентный зонд для исследования биологических мембран [1–3], и сенсibilизатор для фотодинамической терапии опухолей [4].

Как фотофизические, так и фотохимические свойства этого красителя сильно зависят от микроокружения и агрегатного состояния. В водных растворах МЦ-540 присутствует в мономерной и димерной формах, имеющих максимумы поглощения ~535 и 500 нм соответственно [1, 5]. На агрегацию можно влиять несколькими способами. При добавлении в водный раствор этанола содержание димеров уменьшается, а мономеров – повышается [6, 7]. Напротив, добавление в водный раствор солей приводит к ослаблению электростатического отталкивания между SO_3^- -группами МЦ-540, исчезновению “водных” максимумов ~535 и 500 нм, и появлению новой трехкомпонентной “полосы комплексования” с одним максимумом поглощения около 517 нм и двумя плечами около 570 и 620 нм [1, 5].

В растворах флуоресцируют [2] и фотогенерируют синглетный кислород [8] только мономеры, но не димеры МЦ-540. При добавлении солей и индуцированной солями агрегации происходит тушение флуоресценции МЦ-540 [1, 5], указывающее на переход мономеров в агрегированную форму.

Фотофизические процессы (флуоресценция и фотогенерация синглетного кислорода) конкурируют с фотохимическими – фотоизомеризацией [9] и фотодеградацией красителя. Считается, что фотовыцветание МЦ-540 происходит главным образом с участием агрегатов [6, 10]. Предполагается, что фотолиз начинается с бимолекулярной окислительно-восстановительной реакции между молекулами МЦ-540 в электронно-возбужденном и основном состояниях (механизм типа I) [7]. Этот процесс идет медленно для мономеров и значительно ускоряется при образовании агрегатов [10]. Фотоокисление МЦ-540 может также осу-

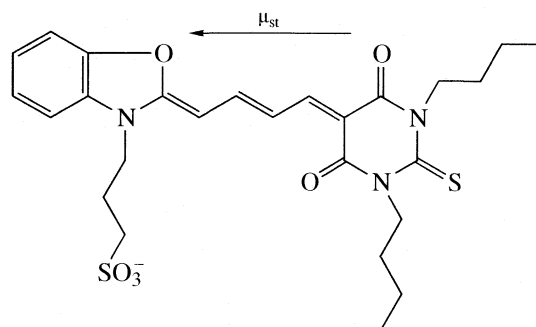


Рис. 1. Структура мероцианина-540. Стрелка указывает направление статического дипольного момента молекулы (μ_{st}).

ществляться по механизму типа II с участием синглетного кислорода [11].

Изучение реакций фотоокисления МЦ-540 привлекает особый интерес в связи с тем, что продукты фотоокисления этого красителя способны вызывать гибель опухолевых клеток [12] и модулировать активность иммунной системы [13].

Об изменениях агрегатного состояния МЦ-540 судили по данным спектрофотометрии и флуориметрии. Однако названные методы не являются специфичными для обнаружения агрегатов. Недавно появился специфичный и чрезвычайно чувствительный метод выявления крупных агрегатов сильно поглощающих хромофоров – метод резонансного светорассеяния (РСР). Классическое и квантово-механическое описание явления РСР приведено в [14, 15]. Если луч проходит через прозрачную среду, то интенсивность рассеянного света (R) изменяется как функция длины волны по закону Рэлея: $R \sim 1/\lambda^4$. Обычно эксперименты по регистрации светорассеяния проводят вдали от полос поглощения. Однако интенсивность рассеянного света может возрасти на несколько порядков для агрегирующих молекул в области их полос поглощения, обусловленных электронными переходами. Эффект РСР возникает при сильном электронном (экситонном) взаимодействии между хромофорами в агрегате. Зависимость эффекта от длины волны позволяет избирательно обнаруживать агрегаты хромофоров в присутствии мономеров или других агрегатов [14]. Метод РСР использовался для изучения агрегатов красителей, применяющихся в фотодинамической терапии опухолей [16], порфиринов, фотосинтетических пигментов [15], комплексов красителей с белками [17, 18] или нуклеиновыми кислотами [19]. Метод РСР позволяет определять размеры и форму агрегатов, а также ориентацию молекул красителей в агрегатах [14, 15]. Для изучения агрегации МЦ-540 метод РСР до сих пор не применялся.

В настоящей работе методом регистрации РСР обнаружено, что при добавлении солей в водные растворы МЦ-540 образуются крупные агрегаты этого красителя нескольких типов с существенно разной фотоллабильностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Маточный 10^{-3} М раствор мероцианина-540 (“Sigma”, США) готовили в дистиллированной воде в день опыта. За 30 мин до спектральных измерений раствор МЦ-540 разводили водой или водными растворами KCl до концентрации 0.8×10^{-5} М.

Спектры резонансного светорассеяния регистрировали в 1 см кюветках на спектрофлуориметре “Shimadzu RF-1501” (Япония) путем одновремен-

ной развертки возбуждающего и регистрирующего монохроматоров, настроенных на одинаковую длину волны. В измеренные спектры РСР вводили три вида поправок. Поправка на спектральную чувствительность флуориметра ($K_\lambda = i_p/R$) вводилась путем сравнения измеренного, искаженного прибором спектра светорассеяния растворителя i_p , с теоретической зависимостью светорассеяния Рэлея $R \sim 1/\lambda^4$ [7, 17]. Поправка на эффекты внутреннего светофильтра (экранирование возбуждающего света и реабсорбцию рассеянного света) вводилась одновременно с поправкой на чувствительность флуориметра (K_λ) по формуле:

$$i_{\text{испр}} = \frac{i_{\text{рег}} \ln^2 10 D^2}{K_\lambda (1 - 10^{-D})^2},$$

где $i_{\text{испр}}$ и $i_{\text{рег}}$ – исправленная и измеренная интенсивности светорассеяния раствора МЦ-540, D – оптическая плотность образца при исследуемой длине волны. Необходимость введения третьей поправки основана на особенностях спектральной зависимости величины поперечного сечения РСР. Выражение для поперечного сечения содержит два множителя: первый множитель соответствует рэлеевскому рассеянию ($1/\lambda^4$) и не несет специфической информации об агрегате, во второй входит квадрат модуля величины, отвечающей за резонансное поведение сечения вблизи полосы поглощения мономера [14]. Именно этот второй множитель, названный нами “резонансным фактором”, определяется основными характеристиками агрегатов: геометрической конфигурацией объединения мономеров в агрегат, энергией взаимодействия соседних дипольных моментов, числом молекул мономера в агрегате. Поэтому исправленную интенсивность светорассеяния $i_{\text{испр}}$ мы делили на $1/\lambda^4$ и получали спектральную зависимость резонансного фактора ($i_{\text{испр}}\lambda^4$).

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре “Shimadzu UV-1601 PC” (Япония) в 1 см кюветках. Растворы МЦ-540 облучали сфокусированным светом ртутно-кварцевой лампы сверхвысокого давления ДРШ-250 (Россия) при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке. Линию 546 нм выделяли абсорбционным светофильтром “Hg-546” (Россия). Интенсивность при 546 нм составляла 304 Вт/м² (измерено при помощи актинометра ИМ 1-2, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 2а приведены спектры поглощения МЦ-540 в водных растворах KCl. Изменения формы спектров качественно согласуются с известными в литературе [1, 5]. Добавление KCl в концентрации ниже 0.15 М вызывало гипохромный

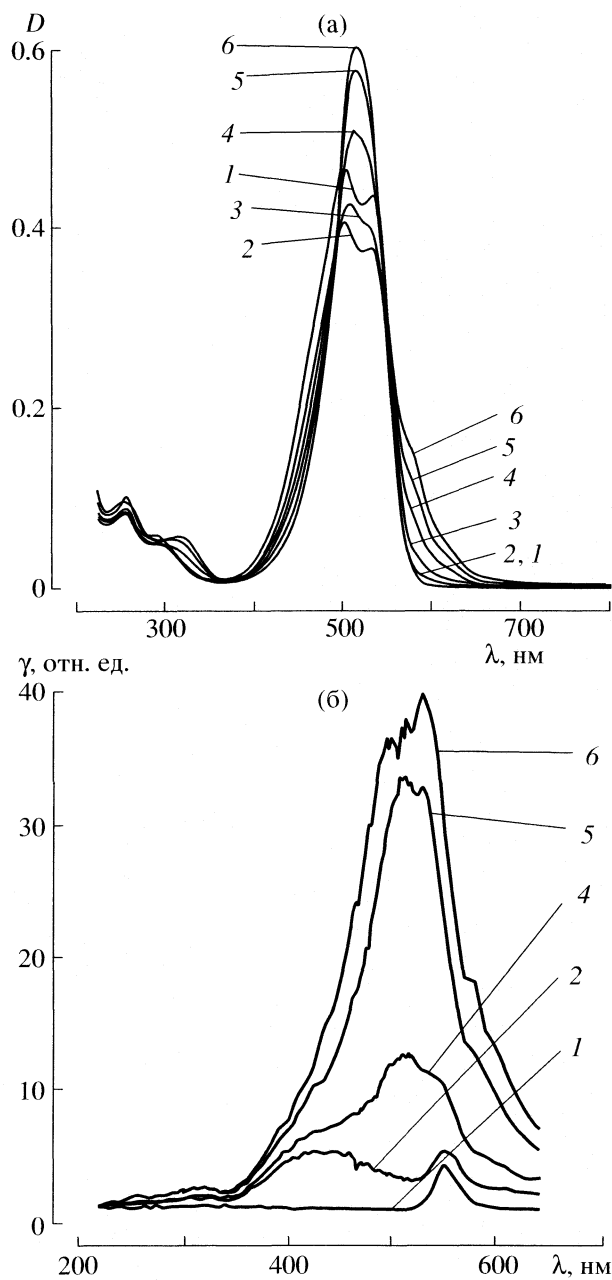


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и резонансного светорассеяния (б) для МЦ-540 (0.8×10^{-5} М) в присутствии КСl. Концентрация КСl (М): 1 – 0, 2 – 0.15 (а), 0.1 (б), 3 – 0.2, 4 – 0.28, 5 – 0.5, 6 – 1; γ – резонансный фактор.

эффект, оптическая плотность при 500 нм падала на ~13%. При дальнейшем повышении концентрации соли наблюдается постепенное исчезновение “водных” максимумов поглощения ~500 (димеры) и 535 нм (мономеры) и появление новой полосы с максимумом ~517 нм и двумя плечами ~570 и 620 нм. Природа этой трехкомпонентной полосы не ясна и в работе [5] ее условно назвали “полосой комплексования”.

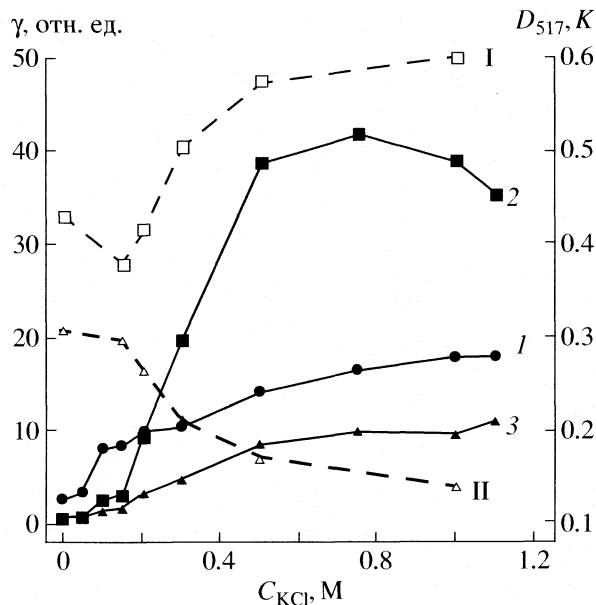


Рис. 3. Влияние концентрации КСl на: интенсивность РСР при разных длинах волн: 375 (1), 525 (2) и 585 нм (3), оптическую плотность ~517 нм (I) и коэффициент $K = D_{430}/D_{547}$ (II) растворов МЦ-540 (0.8×10^{-5} М).

Существенно новую информацию об агрегации МЦ-540 дает регистрация спектров светорассеяния (рис. 2б). В отсутствие солей в регистрируемом спектре (кривая 1, рис. 2б) видна небольшая полоса ~550 нм, обусловленная, по-видимому, флуоресценцией МЦ-540 в антистоксовской области при переходе между нижними колебательными уровнями электронно-возбужденного и основного состояний ($0' \rightarrow 0$ -переход). В области поглощения, как мономеров, так и димеров МЦ-540, резонансное светорассеяние отсутствует, хотя раствор МЦ-540 и рассеивает чуть больше света, чем растворитель (спектр растворителя в наших координатах соответствует нулевой линии). В присутствии 0.1 М КСl возникает широкая полоса РСР с максимумом ~420–460 нм. Одновременно в спектрах поглощения в диапазоне длин волн 375–490 нм при повышении концентрации соли происходит монотонное уменьшение оптической плотности (рис. 2а). Так как оптическая плотность отражает ослабление падающего света за счет и поглощения, и рассеяния, то можно сделать вывод, что в данном диапазоне длин волн главный вклад в оптическую плотность дает поглощение. Следовательно, агрегаты с максимумом РСР при 420–460 нм едва ли можно обнаружить спектрофотометрически. При более высоких концентрациях соли 0.28–1 М видно, что эта полоса РСР растет мало, но возникает новая более интенсивная полоса РСР, близко соответствующая “полосе комплексования” в спектре поглощения МЦ-540 в

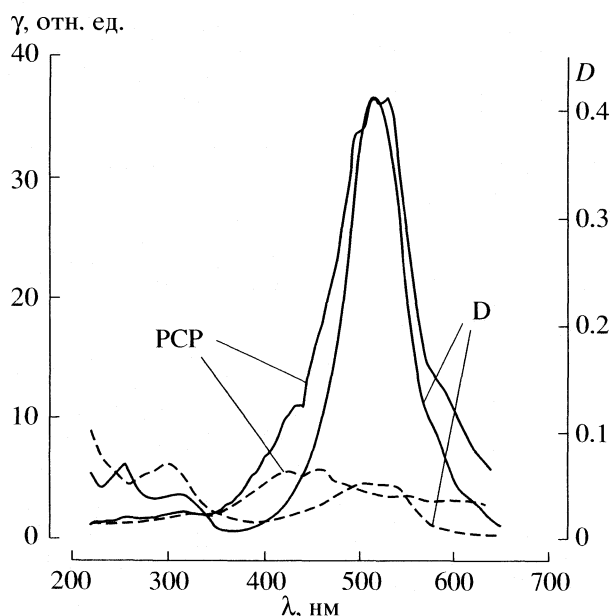


Рис. 4. Фотолиз МЦ-540 (0.8×10^{-5} М) в 1 М КСl, измеренный по убыли оптической плотности (D) и резонансного светорассеяния (РСР). Сплошные линии – спектры до облучения, пунктирные – после 30 мин облучения (546 нм, 304 Вт/м²).

1 М КСl. Одновременно с увеличением сигнала РСР при повышении концентрации соли уменьшается, как этого и следовало ожидать, полоса флуоресценции ~ 550 нм, так как известно, что в присутствии солей происходит тушение флуоресценции МЦ-540 [1, 5].

Зависимость интенсивности РСР от концентрации соли представлена на рис. 3 при нескольких длинах волн. Длина волны 525 нм находится вблизи максимума спектра РСР в 1 М КСl. При 375 нм главный вклад в спектр РСР принадлежит коротковолновой полосе РСР, возникающей при низких концентрациях соли, тогда как при 585 нм вклад этой полосы в спектр РСР минимален. Видно, что РСР₃₇₅ начинает расти при очень малых концентрациях соли (0.05 М), резко увеличивается в 0.1 М растворе, а затем растет медленно. На кривых РСР₅₂₅ и РСР₅₈₅ заметное увеличение светорассеяния начинается с концентрации КСl 0.15 М.

Наши результаты (рис. 2а) и данные литературы [1] свидетельствуют о том, что в вызванных солью изменениях спектров поглощения отсутствуют истинные изобестические точки. Это, по-видимому, связано со сложным характером наблюдаемых превращений, когда одновременно с появлением новых полос поглощения наблюдается гипохромный эффект, сопутствующий агрегации. Лучше всего изобестической точке соответствует длина волны 547 нм, около которой изменения оптической плотности при добавлении солей

минимальны. Наиболее резко в ответ на введение соли падала оптическая плотность ~ 430 нм. Поэтому для оценки изменений форм спектров поглощения мы ввели коэффициент $K = D_{430}/D_{547}$. На рис. 3 видно, что на кривых зависимостей D_{517} , K , РСР₅₂₅ и РСР₅₈₅ от концентрации КСl наблюдаются изломы при одной и той же концентрации соли, равной 0.15 М. Таким образом, есть корреляция между данными, полученными методами спектрофотометрии (D_{517} и K) и резонансного светорассеяния (РСР₅₂₅ и РСР₅₈₅). Можно сделать вывод, что появление трехкомпонентной полосы поглощения связано с образованием крупных агрегатов МЦ-540.

От концентрации соли сильно зависит не только соотношение различных спектральных форм, но и фотовыцветание МЦ-540. Быстрее всего краситель выцветал в концентрированных растворах соли, с уменьшением содержания соли фотовыцветание замедлялось. На рис. 4 показано, как меняются спектры поглощения и РСР в результате облучения МЦ-540 в 1 М растворе КСl. Видно, что при фотовыцветании в спектре поглощения исчезает трехкомпонентная “полоса комплексирования”, и в облученном образце отчетливо проявляются “водные” максимумы, принадлежащие димерам и мономерам МЦ-540. Параллельно резко ослабляется РСР и качественно меняется форма спектра РСР. После облучения сохраняется коротковолновая полоса РСР с максимумом ~ 420 –460 нм. Эти данные указывают на то, что при облучении ~ 546 нм наиболее фотолabile крупные агрегаты МЦ-540, образующиеся при концентрациях КСl, выше 0.15 М, и проявляющиеся в спектрах поглощения в виде “полосы комплексирования”, а в спектрах РСР – полосы с максимумом ~ 510 –525 нм.

Это предположение подтверждается результатами исследования фотолиза МЦ-540 в растворе с концентрацией КСl 0.3 М (рис. 5), при которой комплексирование МЦ-540 произошло еще не так глубоко, как в 1 М КСl, что проявляется как в спектрах поглощения (рис. 2а), так и в спектрах РСР (рис. 2б). Видно, что процесс фотовыцветания МЦ-540 имеет сложный характер, в целом спектр поглощения при облучении опускается, но характер изменений оптической плотности зависит от длины волны (рис. 5а). На рис. 5б приведены дозовые кривые изменений оптической плотности при разных длинах волн. Для удобства сравнения начало всех кривых нормировано к единице. Только при длине волны 547 нм, которая точнее всего соответствует изобестической точке, наблюдается моноэкспоненциальная дозовая кривая падения оптической плотности. Быстрее всего оптическая плотность уменьшается в первую минуту облучения в длинноволновой ча-

сти спектра (кривая 5, рис. 5б), при больших дозах фотовыцветание замедлялось. Аналогичный характер дозовой кривой наблюдается с другой стороны от изобестической точки ~ 525 нм. В более же коротковолновой области, ~ 420 нм, в первую минуту облучения оптическая плотность растет, а при больших дозах – падает. Одновременно меняется коэффициент K , характеризующий форму спектра поглощения. В первую минуту облучения K растет резко, при увеличении дозы – медленнее. Увеличение этого коэффициента можно объяснить высокой фотоллабильностью и преимущественным выцветанием “полосы комплексирования” и менее быстрым фотолизом “водных” форм МЦ-540.

Дополнительную информацию дает метод регистрации РСР. Коротковолновая полоса РСР при облучении практически не выцветает (рис. 5в, кривая 1). При увеличении длины волны регистрации РСР при малых дозах (< 2 минут облучения) наблюдается быстрое падение интенсивности РСР, замедляющееся при дальнейшем увеличении дозы. Соотношение амплитуд быстрой и медленной компонент выцветания зависит от длины волны регистрации РСР. Вклад быстрой компоненты выцветания растет с увеличением длины волны, что обусловлено увеличением вклада в спектр РСР фотоллабильной длинноволновой компоненты и уменьшения – фотохимически стабильной коротковолновой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

МЦ-540 – мероцианиновый краситель с внутримолекулярной донорно-акцепторной системой, соединенной полиметиновым мостиком. Избыточный положительный заряд локализуется в бензоксазольной части молекулы, избыточный отрицательный заряд – на $C=O$ -группах тиобарбитуровой части молекулы ([20] и ссылки в этой работе). Таким образом, молекула представляет собой статический диполь, направление которого показано на рис. 1. Известно, что в водной среде МЦ-540 диссоциирует на катион Na^+ и анион красителя с локализацией отрицательного заряда на SO_3^- -группе. Статические диполи МЦ-540 склон-

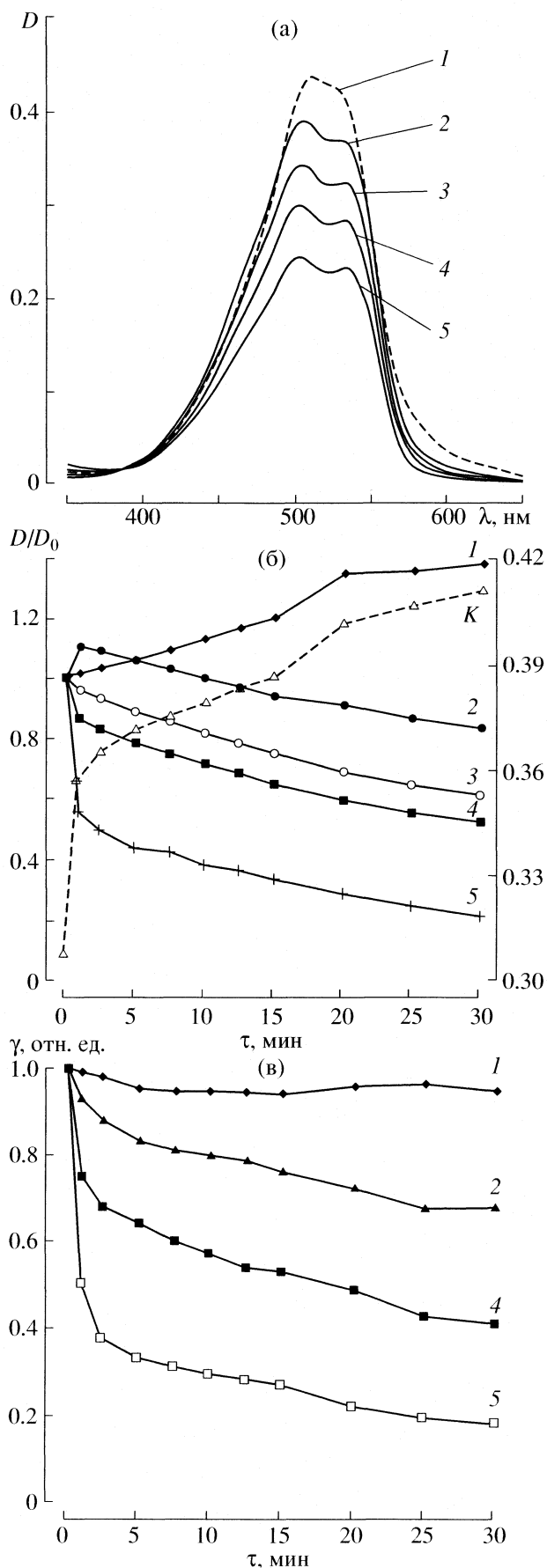


Рис. 5. Фотолиз МЦ-540 (0.8×10^{-5} М) в 0.3 М КСl.

Спектры поглощения (а). Время облучения: 0 (1), 1 (2), 7.5 (3), 15 (4), 30 мин (5); 546 нм, 304 Вт/м². Изменения оптической плотности ($\lambda = 375$ (1), 420 (2), 547 (3), 525 (4), 585 нм (5)) при фотолизе (б). Дозовые кривые нормированы к единице в начале облучения (D/D_0). Пунктирная кривая – дозовая зависимость коэффициента K ($K = D_{430}/D_{547}$). Дозовые зависимости интенсивности РСР (в) при разных длинах волн. Кривые нормированы к единице в начале облучения.

ны к образованию *H*-димеров, похожих на сэндвичи, с антипараллельной ориентацией дипольных моментов ([21] и ссылки в этой работе). Однако димеризации препятствуют силы отталкивания между SO_3^- -группами. Молекулы воды ослабляют эти силы отталкивания, что способствует димеризации [1]. Антипараллельная ориентация мономеров в димере одновременно обеспечивает наибольшую удаленность анионных групп и наименьшую силу отталкивания между ними. Образование трехслойных агрегатов *H*-типа или более многослойных сэндвичей в водных растворах проблематично, так как анионная группа третьей молекулы МЦ-540 окажется приближенной к какой-либо анионной группе в димере и между ними возникнет значительное отталкивание.

Ситуация меняется при добавлении соли. Катионы соли ослабляют отталкивание между анионными группами МЦ-540 и делают возможным формирование крупных агрегатов, которые можно исследовать методом РСР, так как интенсивность резонансного светорассеяния пропорциональна квадрату объема агрегатов [14]. При концентрациях KCl ниже 0.15 М образуются многослойные *H*-агрегаты, выявляемых только методом РСР (рис. 2б, кривая 2), но не спектрофотометрии (рис. 2а). В спектрах поглощения такая агрегация приводит только к гипохромному эффекту (кривая I, рис. 3) без изменения формы спектров (кривая II, рис. 3). Попытка объяснить гипохромный эффект увеличением содержания димеров [1, 5] вряд ли состоятельна, так как при этом должна изменяться форма спектров поглощения, чего на самом деле не происходит. Данные, приведенные на рис. 2б (кривая 2), позволяют объяснить гипохромный эффект формированием крупных *H*-агрегатов с максимумом РСР ~420–460 нм.

Качественные изменения в спектрах поглощения начинаются при концентрациях соли выше 0.15 М (рис. 2а): возникает трехкомпонентная “полоса комплексообразования” с максимумом ~517 нм (рис. 3). Аналогичные наблюдения сделаны Аденье и Аароном [5]. В этой работе концентрацию соли, начиная с которой происходили качественные изменения спектров поглощения, назвали “критической концентрацией соли” (ККС). Величина ККС составила 0.08 М для KCl или NaCl [5]. Установлено, что величина ККС зависит от концентрации красителя: чем выше концентрация МЦ-540, тем ниже ККС [5]. В наших опытах концентрация МЦ-540 была примерно в три раза ниже, чем в [5], соответственно величина ККС оказалась выше и составила 0.15 М KCl (рис. 3). Повидимому, полоса комплексообразования, обнаруживаемая как методом РСР, так и спектрофотометрии, принадлежит смешанному типу *H*- и *J*-агрега-

тов, так как в ней присутствуют компоненты, расположенные при больших и меньших длинах волн относительно максимума поглощения мономеров.

Информация, полученная методом РСР, существенно дополняет спектрофотометрические данные по фотовыцветанию МЦ-540. Под действием света (546 нм) меняется не только амплитуда, но и форма спектра поглощения (рис. 5б). Это естественно, так как спектр поглощения принадлежит сумме нескольких находящихся в равновесии друг с другом агрегатных форм красителя. Соотношение этих форм зависит от концентрации не только соли, но и красителя. При фотолизе концентрация красителя уменьшается, соответственно должна расти величина ККС [5] и уменьшаться вклад в спектр “полосы комплексообразования”. Сопоставление данных, полученных методами спектрофотометрии и РСР, показало, что действительно при облучении быстрее всего убывает “полоса комплексообразования” с максимумами поглощения и РСР ~517 нм. С меньшей скоростью фотовыцветают “водные” формы МЦ-540. Медленнее всего при облучении убывала полоса РСР с максимумом 420–460 нм, принадлежащая многослойным *H*-агрегатам. При равных дозах облучения (30 мин) МЦ-540 выцветал почти полностью в 1 М KCl (рис. 4) и менее чем на половину в 0.3 М KCl (рис. 5а, кривая 5). Эти данные доказывают, что крупные агрегаты МЦ-540 более фотолabile, чем димеры и мономеры.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-04-49626-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Šikurová L., Čunderlíková B., Turisová J., Waczuliková I. // *Anal. Chim. Acta*. 1995. V. 303. № 1. P. 79.
2. Bernik D., Tymczyszyn E., Daraio M.E., Negri R.M. // *Photochem. Photobiol.* 1999. V. 70. № 1. P. 40.
3. Mateašik A., Šikurová L., Chorvát D. Jr. // *Bioelectrochem.* 2002. V. 55. № 1–2. P. 173.
4. Gulliya K.S., Pervaiz S., Dowben R.M., Matthews J.L. // *Photochem. Photobiol.* 1990. V. 52. № 4. P. 831.
5. Adenier A., Aaron J.J. // *Spectrochim. Acta Part A*. 2002. V. 58. № 3. P. 543.
6. Šikurová L., Haban I., Chorvát D. // *Studia Biophys.* 1988. V. 125. P. 197.
7. Кожина Е.А., Козырь Л.А., Тихомиров А.М. и др. // *Вест. рос. гос. мед. ун-та*. 2005. № 7. С. 47.
8. Singh R.J., Feix J.B., Pintar T.J. et al. // *Photochem. Photobiol.* 1991. V. 53. № 4. P. 493.
9. Hoebeke M., Seret A., Piette J., van de Vorst A. // *J. Photochem. Photobiol. B. Biol.*, 1988. V. 1. № 4. P. 437.
10. Bilski P., McDevitt T., Chignell C.F. // *Photochem. Photobiol.*, 1999. V. 69. № 6. P. 671.

11. Singh R.J., Feix J.B., Kalyanaraman B. // *Ibid.* 1992. V. 55. № 4. P. 483.
12. Pervaiz S., Hirpara J.L., Clement M.V. // *Cancer Lett.* 1998. V. 128. № 1. P. 11.
13. Kyagova A.A., Kozir L.A., Mansurova G.V. et al. // *Rus. J. Immunol.* 2002. V. 7. № 4. P. 327.
14. Pasternack R.F., Collings P.J. // *Science.* 1995. V. 269. № 5226. P. 935.
15. Parkash J., Robblee J.H., Agnew J. et al. // *Biophys. J.* 1998. V. 74. № 4. P. 2089.
16. Aggarwal L.P., Borissevitch I.E. // *Spectrochim. Acta. Part A.* 2006. V. 63. № 1. P. 227.
17. Borissevitch I.E., Tominaga T.T., Imasato H., Tabak M. // *Analit. Chim. Acta.* 1997. V. 343. № 3. P. 281.
18. Huang C.Z., Liu Y., Wang Y.H., Guo H.P. // *Anal. Biochem.* 2003. V. 321. № 2. P. 236.
19. Pasternack R.F. // *Chirality.* 2003. V. 15. № 4. P. 329–332.
20. Čunderlíková B., Šikurová L. // *Chem. Phys.* 2001. V. 263. № 2–3. P. 415.
21. Šikurová L., Čunderlíková B. // *Spectrochim. Acta Part A.* 1997. V. 53. № 2. P. 293.

УДК 536.541.183

ГИДРАТАЦИЯ–ДЕГИДРАТАЦИЯ СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА ЧЕЛОВЕКА ПО ДАННЫМ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КАЛОРИМЕТРИИ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2007 г. В. А. Сироткин, Д. В. Королев, А. Е. Силакова

*Казанский государственный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова
E-mail: vsir@mail.ru*

Поступила в редакцию 05.06.2006 г.

Впервые на основании сопоставления данных по изотермической калориметрии взаимодействия сывроточного альбумина человека с водой и изотерм адсорбции паров воды на белке, полученных методом ИК-спектроскопии, использован экспериментальный прием, позволяющий изучать термодинамические и сорбционные характеристики процесса гидратации–дегидратации белка во всем интервале термодинамических активностей воды. Предложен механизм, объясняющий соотношения между термодинамическими свойствами белка, его влагосодержанием и способом увлажнения.

Гидратация белков – явление, имеющее важное фундаментальное значение и практический интерес. Хорошо известно, что вода играет ключевую роль при осуществлении белками их биологических функций [1, 2]. Взаимодействие белков с водой также важно для формирования нативной пространственной структуры белка.

Многие свойства белков зависят от способа увлажнения. В частности, для адсорбции паров воды на белках характерно явление гистерезиса. В этом случае десорбционная ветвь лежит выше сорбционной [1, 3, 4]. С другой стороны, в настоящее время интенсивно развивается новое научное направление – ферментативный катализ в органических средах [5–7]. Исследования в этой области убедительно свидетельствуют, что белковые катализаторы в органических средах способны катализировать промышленно важные синтетические реакции (например, синтез пептидов, этерификацию), а белковые адсорбенты – селективно связывать низкомолекулярные соединения. Однако эффективность таких катализаторов и адсорбентов существенно зависит от способа увлажнения. В частности, в [8] показано, что каталитическая активность ферментов в органических средах существенно выше, если методика приготовления биокатализатора включает стадию дегидратации. В целом это означает, что изучение физико-химических закономерностей гидратации–дегидратации белков представляет собой актуальную и практически значимую задачу.

Понимание закономерностей гидратации белков требует применения эффективных методов анализа, способных дать термодинамическую информацию о межмолекулярных взаимодействиях типа “белок–вода”. Одним из таких методов явля-

ется ИК-спектроскопия. Этот метод успешно используется для изучения закономерностей гидратации твердых белковых сорбентов [1, 2, 9]. Так, в частности, в [10] измерены изотермы адсорбции D₂O на лизоциме при 300 и 311 К. Нашей научной группой разработан экспериментальный прием, который позволяет измерять изотермы сорбции–десорбции паров H₂O на белковых пленках. Эффективность этого приема была продемонстрирована в работах [11, 12] на примере фермента бычьего панкреатического α -химотрипсина.

Изотермическая калориметрия зарекомендовала себя как один из эффективных методов, способных дать прямую термодинамическую информацию об особенностях взаимодействиях белков с водой в различном окружении. Так, в частности, в работе [13] осуществлено прямое калориметрическое определение тепловых эффектов адсорбции паров воды на бычьем сывроточном альбумине в интервале активностей воды от 0 до 0.6. В [14] калориметрически измерены энтальпии адсорбции воды на лизоциме в интервале относительных давлений паров воды от 0 до 0.895. В [15] с использованием метода сорбционной калориметрии измерены изотерма адсорбции воды на лизоциме и соответствующие тепловые эффекты во всем интервале активностей воды. Однако десорбционная ветвь была охарактеризована только в интервале активностей воды от 0.53 до 1.0.

В настоящей работе впервые предпринята попытка изучить процесс гидратации–дегидратации белков во всем интервале термодинамических активностей воды на основании сопоставления данных методов изотермической калориметрии и ИК-спектроскопии.

Цель работы – разработка экспериментально-го приема, позволяющего изучать термодинамические и сорбционные характеристики процесса гидратации–дегидратации белков во всем интервале термодинамических активностей воды.

В качестве объекта исследования выбран транспортный белок – сывороточный альбумин человека. Это хорошо изученный белок, у него надежно установлены аминокислотный состав, пространственная структура, механизм функционирования [16]. Он широко применяется при изучении физико-химических закономерностей поведения белков как водных растворах, так и органическом окружении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Препарат сывороточного альбумина человека (“Sigma”, A1887, содержание белка не менее 96–99%, жирных кислот не более 0.005%) использовали без последующей очистки. Использовалась бидистиллированная вода.

Изотермическая калориметрия. Тепловые эффекты измеряли при 298 К на калориметре ВТ-2.15 “SETARAM”. Калибровку прибора проводили электрически с помощью эффекта Джоуля. Для измерения тепловых эффектов растворения белковых препаратов в воде навеску белка (5–10 мг) сначала помещали в титановый контейнер с тефлоновыми прокладками. Герметично закрытый контейнер размещали в калориметрической ячейке прибора, заполненной предварительно растворителем (4.0 мл). По достижении теплового равновесия тефлоновые прокладки прокалывали, и растворитель вступал во взаимодействие с белком. Методики измерения тепловых эффектов детально изложены в работах [17, 18].

Осушенный белковый препарат выдерживали при 298 К и давлении 0.1 Па на микротермоанализаторе MGDТD-17S “SETARAM” до установления постоянной массы образца. Влажность белка после осушки составляла $0.2 \pm 0.1\%$ (г воды/г белка). Для получения термодинамической сорбционной изотермы белковые препараты с варьируемой влажностью помещали в эксикатор при 298 К над насыщенными водными растворами солей (LiCl, CH₃COOK, CaCl₂, K₂CO₃, Mg(NO₃)₂, NaCl, BaCl₂, K₂Cr₂O₇) в течение 1 недели.

Получение термодинамической десорбционной изотермы белковых препаратов включает две стадии: выдерживание белка в эксикаторе над насыщенным водным раствором K₂Cr₂O₇ (активность воды – 0.97) и выдерживание белка над насыщенными водными растворами солей (LiCl, CH₃COOK, CaCl₂, K₂CO₃, Mg(NO₃)₂, NaCl, BaCl₂), дающими более низкое давление паров воды. Активности воды над насыщенными растворами солей взяты из [19].

ИК-спектроскопия. Инфракрасные спектры снимались на Фурье ИК-спектрометре Vector 22 (Bruker) при 298 К в диапазоне 4000–1000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹, число сканов 256. Методика экспериментов детально изложена в работах [11, 12, 18]. В качестве образцов использовали оптически прозрачные пленки белка, полученные выпариванием 25 мкл 2% водного раствора белка на кюветном окне из CaF₂ на воздухе при комнатной температуре и влажности. Приготовленная пленка помещалась в герметичную камеру с флюоритовыми окнами. Образец дегидратировался непосредственно в спектрометре потоком воздуха, осушенного над пентаоксидом фосфора, до установления постоянных значений оптической плотности в области поглощения полосы сорбированной воды при 3500 см⁻¹. Относительное давление паров воды над пентаоксидом фосфора при 298 К составляет <0.01 [20]. Спектр этого образца использовался в качестве реперного при построении разностных спектров. Далее образец подвергался воздействию паров чистой воды. Поток воздуха пропусклся последовательно через сатуратор с водой и ячейку с белком. Активность воды в паровой фазе регулировалась изменением разности температур между измерительной ячейкой и сатуратором. Данные по давлению паров воды при различных температурах были взяты из справочника [19].

Адсорбция воды определялась по спектру поглощения в области 3500 см⁻¹ по уравнению

$$h = 2.3S_w \epsilon_p / B_w D_p, \quad (1)$$

где h – влажность белка, моль воды/моль белка, S_w – площадь полосы поглощения воды (см⁻¹), ϵ_p – коэффициент экстинкции в максимуме полосы амид I белка (л/(моль см)), B_w – интегральный коэффициент экстинкции воды (л/(моль см²)), D_p – оптическая плотность в максимуме полосы амид I. Для воды использовалось значение интегрального коэффициента экстинкции $B_w = 96000 \pm 1000$ л/(моль см²) [21]. Коэффициент экстинкции сывороточного альбумина человека определялся на основе измерения спектра белка известной концентрации в тяжелой воде, $\epsilon_p = 237600 \pm 300$ л/(моль см). Молекулярный вес сывороточного альбумина человека был принят равным 66000.

Уравнение (1) использовано в настоящей работе, исходя из следующих фактов. Несмотря на то, что поглощение воды белком происходит по разным гидрофильным группам, нами обнаружено, что форма контура сорбированной воды не зависит от степени увлажнения белка и близка форме контура жидкой воды при 25°C. ИК-спектры жидкой воды при 25°C представлены нами ранее в [21]. Это означает, что молекулы сорбированной воды имеют в изучаемых белковых пленках широкое, но непрерывное и плавное распределе-

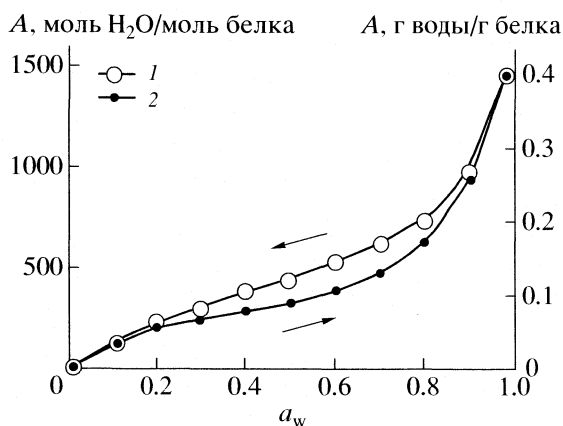


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров воды на сывороточном альбумине: 1 – десорбционная ветвь; 2 – сорбционная ветвь. Сплошные линии проведены путем аппроксимации изотерм адсорбции набором полиномиальных выражений. Экспериментальные ошибки определения влажности белка составляли 0.003–0.005 г воды/г белка; A – адсорбция воды, a_w – активность воды.

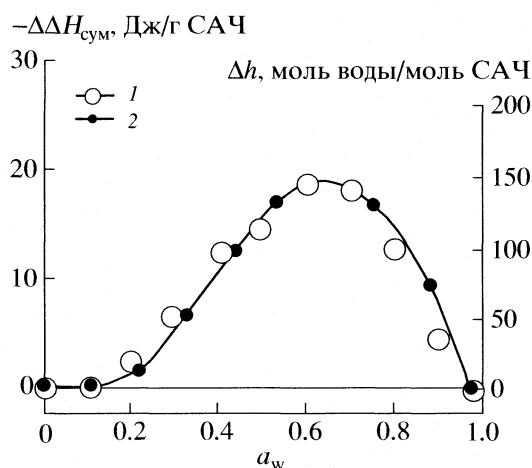


Рис. 2. Разность ($\Delta H_{\text{сум}}$) между десорбционной и сорбционной ветвями термохимической изотермы адсорбции воды на белке (1). Разность (Δh) между десорбционной и сорбционной ветвями изотермы адсорбции воды на сывороточном альбумине (2).

ние по энергиям, подобно тому, что имеется в жидкой воде. С учетом этого факта, мы предполагаем, что пленки белка можно рассматривать как твердый раствор, в котором существуют как гидрофильные, так и гидрофобные области. Вода накапливается преимущественно в гидрофильных областях. В соответствии с нашим предположением площадь полосы поглощения сорбированной воды S_w будет прямо пропорциональна толщине этого раствора и концентрации воды в нем.

Надежность уравнения (1) для определения величин гидратации сывороточного альбумина подтверждена сопоставлением с литературными данными, полученными независимым гравиметрическим методом в работе [22]:

$$h(\text{ИК-спектроскопия}) = 0.99(0.02)h(\text{гравиметрия}) - 0.01(0.02), \quad (2)$$

где коэффициент корреляции $R = 0.99$, стандартное квадратичное отклонение $s_0 = 0.005$, число экспериментальных точек $N = 11$, h – гидратации белка (г/г белка).

Угловой коэффициент (2) близок единице, а свободный член близок нулю. Этот результат свидетельствует о том, что с помощью (1) можно проводить надежные количественные определения гидратации белков во всем интервале активностей воды.

Аналогичные результаты получены нами в [11, 12] для бычьего панкреатического химотрипсина.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы адсорбции воды

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции паров воды сывороточным альбумином. Исходным состоянием при изучении сорбции воды служил белковый препарат, осушенный в потоке воздуха при активности воды < 0.01 . Исходным состоянием для изучения десорбции воды являлся белковый препарат, увлажненный при активности воды 0.98. Все полученные изотермы адсорбции воды имеют характерную S-образную форму, что согласуется с литературными данными [1–4].

Для изотерм адсорбции паров воды на белках характерно явление гистерезиса. В этом случае десорбционная ветвь лежит выше сорбционной [1, 3, 4]. Как видно из рис. 2, в настоящем случае также имеет место заметный сорбционный гистерезис. В области низких активностей воды ($a_w < 0.2$) изотермы сорбции и десорбции близки между собой. Наибольшие различия наблюдаются в области средних активностей воды. При самых высоких активностях воды разностные сорбционные величины не отличаются значительно от нуля.

Тепловые эффекты гидратации–дегидратации белка

Тепловые эффекты ($\Delta H_{\text{сум}}$) гидратации–дегидратации сывороточного альбумина определены следующим образом. Исходным состоянием является белок, который осушен в потоке воздуха при активности воды 0.01 и 298 К. Конечное со-

стояние – это белок, находящийся в равновесии с парами воды с варьируемой активностью, которые были перенесены из чистой жидкой воды при температуре 298 К и давлении 1.01×10^5 Па.

Величина $\Delta H_{\text{сум}}$ (кДж/моль белка) представляет собой разность парциальных молярных энтальпий белка в системе с варьируемой активностью воды (\overline{H}_B) и белка в осушенном состоянии (\overline{H}_B°)

$$\Delta H_{\text{сум}} = \overline{H}_B - \overline{H}_B^\circ. \quad (3)$$

Величины $\Delta H_{\text{сум}}$ определены в настоящей работе на основании данных изотермической калориметрии по уравнению

$$\Delta H_{\text{сум}} = \Delta H_{\text{раст}}^\circ - \Delta H_{\text{раст}}, \quad (4)$$

где $\Delta H_{\text{раст}}^\circ$ – энтальпия растворения осушенного белка в воде при 298 К (кДж/моль белка). Эта величина была определена ранее в работе [23]: -6059 ± 185 Дж/моль САЧ или -91.8 ± 2.8 Дж/г САЧ; $\Delta H_{\text{раст}}$ – энтальпия растворения в воде белка, увлажненного выдерживанием над насыщенными водными растворами солей (кДж/моль белка).

Величины $\Delta H_{\text{сум}}$ представлены на рис. 3. Значения $\Delta H_{\text{сум}}$ экзотермичны во всем интервале активностей воды. Форма термохимических изотерм гидратации–дегидратации сывороточного альбумина находится в хорошем согласии с сорбционными (рис. 1) зависимостями. На термохимических кривых, как и в случае с изотермами адсорбции воды, можно выделить три участка. На первом участке, в области самых низких активностей воды от 0 до 0.2, наблюдается резкое падение величин $\Delta H_{\text{сум}}$. Далее, в интервале активностей воды от 0.2 до 0.7, величины тепловых эффектов выходят на плато. И, наконец, при самых высоких активностях воды вновь имеет заметное падение величин $\Delta H_{\text{сум}}$.

Влияние способа увлажнения белка на величины $\Delta H_{\text{сум}}$ охарактеризовано разностными термохимическими величинами ($\Delta \Delta H_{\text{сум}}$). Как видно из рис. 2, форма разностной термохимической кривой находится в хорошем согласии с формой разностной сорбционной изотермы. Ниже активности воды 0.2 тепловые эффекты гидратации и дегидратации белка близки. Наиболее значительные отличия между тепловыми эффектами гидратации и дегидратации белка наблюдаются в области средних активностей воды. При самых высоких активностях воды разностные термохимические величины не отличаются значительно от нуля.

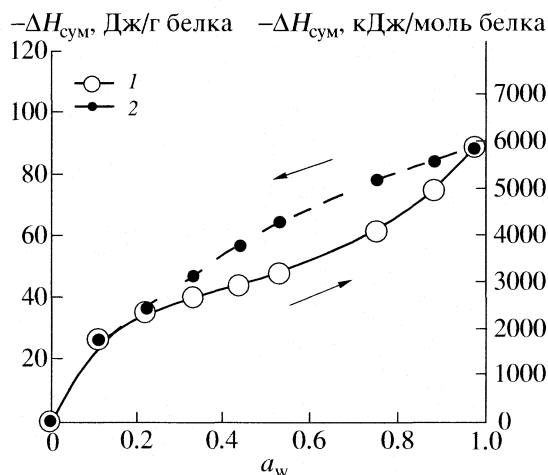


Рис. 3. Тепловые эффекты ($\Delta H_{\text{сум}}$) взаимодействия сывороточного альбумина с водой: 1 – сорбционная ветвь, 2 – десорбционная ветвь. Экспериментальные ошибки определения величин $\Delta H_{\text{сум}}$ составляли 3–4 Дж/г белка. Каждое измерение было проведено не менее 3 раз.

Влияние гидратации–дегидратации на термохимические и сорбционные свойства сывороточного альбумина

Объяснение влияния гидратации–дегидратации на термохимические и сорбционные свойства сывороточного альбумина может быть предложено на основании гипотезы о существовании прочных межмолекулярных контактов в осушенном белке. Эта гипотеза была высказана ранее в [11, 12, 24]. Согласно данной гипотезе, при дегидратации белков образуются межмолекулярные контакты, преимущественно, за счет водородных связей и/или ионных мостиков между полярными группами белка. Эти процессы приводят к образованию структуры белка с повышенной жесткостью, однако, заметно искаженной по сравнению с нативной.

Согласно предлагаемой модели, первый этап адсорбционного процесса ($a_w = 0-0.2$) представляет собой внедрение молекул воды в структуру осушенного сорбента и гидратацию доступных сорбционных центров. В этой области наблюдаются наиболее значительные изменения величин $\Delta H_{\text{сум}}$ (рис. 3), отражающие взаимодействие воды с прочно связывающими сорбционными центрами белка. Сорбционный механизм, реализующийся на этом этапе, предполагает взаимодействие сорбат–сорбционный центр без изменения числа сорбционных мест. Соответственно, в области низких активностей воды сорбционные и десорбционные кривые близки между собой (рис. 1 и 3).

Значительные различия между сорбционными и десорбционными зависимостями наблюдаются в интервале активностей воды 0.2–0.9. Предполагается, что второй этап адсорбционного процесса

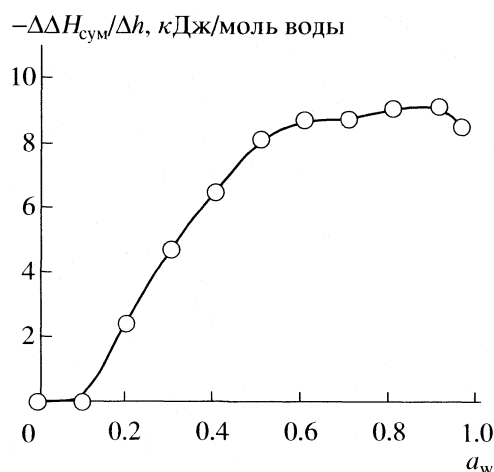


Рис. 4. Избыточная энтальпия адсорбции воды ($\Delta\Delta H_{\text{сум}}/\Delta h$) как функция от активности воды.

включает разрыв межбелковых контактов и создание новых сорбционных мест. В результате в ходе дегидратации сывороточного альбумина число доступных сорбционных мест значительно выше. Так, в ходе дегидратации белка при активности воды 0.6 сорбируется на 145 молекул воды больше, чем при гидратации.

При самых высоких активностях воды ($a_w > 0.9$) процесс гидратации и разрыва межбелковых контактов завершается. Соответственно, сорбционные и десорбционные зависимости близки между собой (рис. 1 и 3).

Мы охарактеризовали энергетику процесса, сопровождающего взаимодействие избыточного количества воды с белком в ходе дегидратации, отношением величин $\Delta\Delta H_{\text{сум}}$ и Δh . На рис. 4 представлена зависимость величины избыточной энтальпии адсорбции воды $\Delta\Delta H_{\text{сум}}/\Delta h$ от активности воды. Как видно из рис. 4, при самых низких активностях воды величина избыточной энтальпии близка нулю. Выше активности воды 0.2 наблюдается резкий рост с выходом на насыщение выше активности воды 0.6. Максимальное значение избыточной энтальпии составляет -9.4 кДж/моль воды, что свидетельствует о том, что состояние избыточного количества воды, которое сорбируется на белке в ходе дегидратации, отличается от свойств чистой воды. В этом случае тепловой эффект был бы близок нулю. Величина избыточной энтальпии находится в хорошем согласии со значением энтальпии одной водородной связи воды с карбонильной группой ацетона (-10.25 кДж/моль) [25]. Среди всех функциональных групп в молекуле сывороточного альбумина число карбонильных пептидных групп наибольшее – 585 [16]. С другой стороны, в осушенном белке существует значительный дефицит протондонорных групп. С учетом этих фактов, обнаруженное сходство

между избыточной энтальпией и энтальпией образования водородной связи воды с ацетоном свидетельствует в пользу гипотезы, что избыточное количество воды сорбируется преимущественно на карбонильных пептидных группах белка, которые не были доступны в ходе сорбционного процесса.

Таким образом, в настоящей работе на основании анализа формы разностных термохимических и сорбционных изотерм показано, что сорбционный гистерезис при гидратации–дегидратации сывороточного альбумина человека определяется, главным образом, следующими процессами:

1) Образованием новых межбелковых контактов в ходе осушки белка. Этот процесс приводит к уменьшению числа доступных сорбционных центров в ходе гидратации белка при самых низких активностях воды.

2) Активизирующим действием воды. Молекулы воды в ходе сорбционного процесса гидратируют и разрывают межбелковые контакты, приводя к появлению новых сорбционных центров. Максимальное активизирующее действие достигается при $a_w = 0.6$.

Авторы выражают благодарность Б.Н. Соломонову за техническую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Protein-Solvent Interactions / Ed. by R.B. Gregory. N.Y.: Dekker, 1995. P. 191.
2. Rupley J.A., Careri G. // Adv. Protein Chem. 1991. V. 41. P. 37.
3. Хургин Ю.И., Росляков В.Я., Клячко-Гурвич А.Л., Бруева Т.Р. // Биохимия. 1972. Т. 37. С. 485.
4. Luscher-Mattli M., Ruegg M. // Biopolymers. 1982. V. 21. P. 403.
5. Klibanov A.M. // Nature. 2001. V. 409. P. 241.
6. Carrea G., Riva S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. P. 2226.
7. Gupta M.N. Methods In Non-Aqueous Enzymology / Ed. by M.N. Gupta. Basel–Boston–Berlin: Birkhäuser Verlag, 2000. 218 с.
8. Ke T., Klibanov A.M. // Biotechnol. Bioeng. 1998. V. 57. P. 746.
9. Grdadolnik J., Marechal Y. // Biopolymers. 2001. V. 62. P. 40.
10. Careri G., Giansanti A., Gratton E. // Ibid. 1979. V. 18. P. 1187.
11. Sirotkin V.A. // Biochim. Biophys. Acta. 2005. V. 1750. P. 17.
12. Сироткин В.А. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 2276.
13. Amberg C.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 3980.
14. Smith A.L., Shirazi H.M., Mulligan S.R. // Biochim. Biophys. Acta. 2002. V. 1594. P. 150.

15. Kocherbitov V., Arnebrant T., Söderman O. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 19036.
16. Carter D.C., Ho J.X. // Adv. Prot. Chem. 1994. V. 45. P. 153.
17. Sirotkin V.A., Faizullin D.A. // Thermochemica Acta. 2004. V. 415. P. 127.
18. Sirotkin V.A., Korolev D.V. // Ibid. 2005. V. 432. P. 246.
19. Никольский Б.П. Справочник химика. Л.: Госхимиздат, 1963. Т. 1. 1072 с.
20. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
21. Сироткин В.А., Соломонов Б.Н., Файзуллин Д.А., Федотов В.Д. // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 6. С. 1203.
22. Bull H.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1499.
23. Sirotkin V.A., Zinatullin A.N., Solomonov B.N. et al. // Biochim. Biophys. Acta. 2001. V. 1547. P. 359.
24. Borisover M., Graber E.R. // Langmuir. 2002. V. 18. P. 4775.
25. Борисовер М.Д., Столов А.А., Черкасов А.Р. и др. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 56.

УДК 541.8

РАСЧЕТ ТЕПЛОЕМКОСТИ СИСТЕМЫ ДЕКАН-1-ОЛ-*n*-ДЕКАН ПО ВЯЗКОСТИ

© 2007 г. Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: myn@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 20.06.2006 г.

В интервале 283.15–313.15 К измерена кинематическая вязкость ν системы декан-1-ол-*n*-декан. С использованием данных о вязкости в рамках теории свободного объема с учетом молекулярной ассоциации рассчитана молярная теплоемкость этой системы при 298.15 К. Получено хорошее соответствие экспериментальных и расчетных значений теплоемкости.

В [1, 2] нами впервые была исследована возможность установления взаимосвязи теплоемкости и вязкости неэлектролитных систем на примере растворов алкан-1-ол + *n*-алкан, исходя из данных о вязкости этих систем. На наш взгляд, представляет несомненный интерес возможность применения метода, предложенного на основе теории свободного объема [3, 4], в условиях, когда зависимость избыточной теплоемкости от состава имеет немонотонный характер. В работе [5] исследована избыточная молярная теплоемкость C_p^E системы декан-1-ол-*n*-декан. Почти во всем диапазоне составов $C_p^E > 0$, однако, в области малых концентраций декан-1-ола $C_p^E < 0$.

Цель настоящей работы – установить, способен ли метод расчета молярной теплоемкости с использованием данных о вязкости воспроизводить экспериментальную зависимость теплоемкости неэлектролитных систем в условиях непростого поведения теплоемкости растворов неэлектролитов. Для этой цели нами в данной работе измерена кинематическая вязкость ν системы декан-1-ол-*n*-декан. С учетом одинаковой длины углеводородных радикалов отклонения физико-химических свойств от аддитивности в этой системе должны объясняться практически целиком процессами молекулярной ассоциации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинематическая вязкость ν системы декан-1-ол (А)-*n*-декан (В) в интервале температур 283.15–313.15 К и во всем диапазоне концентраций измеряли на вискозиметре Уббелодде с фотоэлектронной фиксацией времени истечения [6]. Результаты измерений представлены в табл. 1. Точность поддержания температуры составляла 0.01 К. Относительная погрешность измерений –

0.05%. Очистку растворителей производили по обычным методикам [7, 8]. Остаточное содержание воды определяли потенциометрически по методу Фишера, оно не превышало 0.04%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

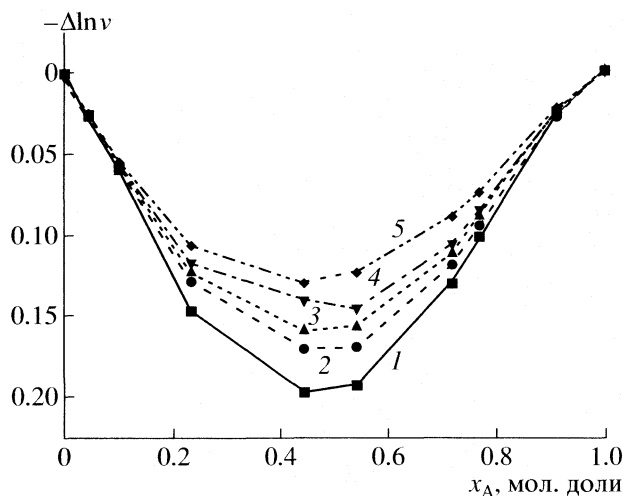
На основании проведенных измерений были рассчитаны отклонения от аддитивности величины логарифма кинематической вязкости $\Delta \ln \nu$:

$$\Delta \ln \nu = \ln \nu - x_A \ln \nu_A - x_B \ln \nu_B, \quad (1)$$

где x_A и x_B – мольные доли компонентов систем. Зависимости $\Delta \ln \nu = f(x_A)$ при различных температурах для системы декан-1-ол-*n*-декан приведены

Таблица 1. Кинематическая вязкость ($\nu \times 10^6$, м²/с) системы декан-1-ола (А) – *n*-декан (В) при различных температурах

x_A , мол. доли	283.15 К	293.15 К	298.15 К	303.15 К	313.15 К
0.0000	1.465	1.259	1.173	1.097	0.968
0.0015	1.468	1.262	1.177	1.100	0.971
0.0027	1.471	1.264	1.181	1.103	0.974
0.0470	1.630	1.386	1.267	1.193	1.041
0.1043	1.859	1.561	1.430	1.327	1.144
0.2330	2.464	2.026	1.842	1.687	1.429
0.4440	4.294	3.360	2.991	2.707	2.189
0.5421	5.717	4.342	3.824	3.391	2.716
0.7160	10.03	7.174	6.148	5.316	4.073
0.7680	11.97	8.416	7.154	6.138	4.617
0.9120	19.50	13.08	10.91	9.146	6.612
1.0000	25.80	16.91	13.88	11.54	8.163



Зависимости $\Delta \ln v$ от состава для системы декан-1-ол (А)-*n*-декан (В) при различных температурах: 1 – 283.15, 2 – 293.15, 3 – 298.15, 4 – 303.15, 5 – 313.15 К.

Коэффициенты объемного расширения чистых компонентов α_A и α_B , а также параметры ассоциации (стандартная энтальпия ΔH° и изменение объема в реакции ассоциации ΔV°) взяты из [9]. Молярные объемы раствора V и чистых компонентов V_A и V_B рассчитаны из данных о плотности (ρ) системы декан-1-ол-*n*-декан [10].

Для определения приведенного объема \tilde{V} и α раствора применялась концепция свободного объема. Полуэмпирическая теория вязкого течения жидких смесей, основанная на концепции свободного объема [3, 4], связывает приведенный объем раствора \tilde{V} с динамической вязкостью η ($\eta = \nu\rho$) соотношением:

$$\ln \eta = x_A \ln \eta_A + x_B \ln \eta_B + \frac{1}{(\tilde{V} - 1)} - \frac{x_A}{(\tilde{V}_A - 1)} - \frac{x_B}{(\tilde{V}_B - 1)}, \quad (3)$$

где η , η_A , η_B – динамическая вязкость раствора и компонентов соответственно. Соотношение (3) было использовано для определения из вискозиметрических данных величины \tilde{V} , необходимой для расчета C_p^E по формуле (2). Полученные таким образом значения \tilde{V} были также, в свою очередь, использованы для расчета входящего в формулу (2) коэффициента объемного расширения раствора (α) на основе соотношения Флори [11]:

$$\tilde{V}^{1/3} - 1 = \alpha T/3(1 + \alpha T). \quad (4)$$

В соответствии с изложенной процедурой, нами были проведены расчеты теплоемкости системы декан-1-ол-*n*-декан при 298.15 К во всем диапазоне составов. Проведенные расчеты теплоемкости показали хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных (табл. 2). Результаты расчета подтвердили отрицательные значения избыточной молярной теплоемкости в области концентраций декан-1-ола $x_A = 0.0015-0.0030$ мол. доли и положительные в остальном диапазоне. Это позволяет сделать вывод о том, что предложенный ранее метод расчета теплоемкости неэлектролитных систем адекватно предсказывает поведение теплоемкости и при тех условиях, когда зависимость избыточной молярной теплоемкости от состава имеет немонотонный характер.

на рисунке. Значения $\Delta \ln v$ при всех составах отрицательны, что объясняется разрушением ассоциатов декан-1-ола при добавлении *n*-алкана. С ростом температуры $\Delta \ln v$ уменьшаются по абсолютной величине, так как степень ассоциации декан-1-ола при этом становится ниже.

Предложенный нами метод расчета избыточной молярной теплоемкости C_p^E подробно изложен в работе [2]. Окончательная формула для расчета C_p^E имеет вид:

$$C_p^E = \frac{1}{\tilde{V}} \frac{\Delta H^\circ}{\Delta V^\circ} [\alpha V - (x_A \alpha_A V_A + x_B \alpha_B V_B)]. \quad (2)$$

Таблица 2. Экспериментальные [5] и расчетные значения молярной теплоемкости (C_p), избыточной молярной теплоемкости (C_p^E) для системы декан-1-ол (А) – *n*-декан (В) при 298.15 К (Дж/(моль К))

x_A , мол. доли	C_p (эксп.)	C_p (расч.)	C_p^E (эксп.)	C_p^E (расч.)
0.0015	315.50	315.50	-0.04	-0.40
0.0027	315.58	315.57	-0.03	-0.03
0.0470	325.74	325.65	7.57	7.50
0.1043	331.65	331.74	10.2	10.3
0.2507	340.86	340.58	10.9	10.7
0.4013	348.33	348.32	9.79	9.78
0.5577	355.44	355.42	7.90	7.88
0.7069	362.03	362.03	5.91	5.91
0.8564	368.23	368.24	3.51	3.52

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Лукьянчикова И.А. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 870.

2. Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 1. С. 35.
3. Doolittle A.K., Doolittle D.B. // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. P. 901.
4. Cohen M.H., Turnbull D. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P. 1164.
5. Costas M., Saceres-Alonso M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1988. V. 84. № 11. P. 3991.
6. Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Лукьянчикова И.А., Альпер Г.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 247.
7. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 543 с.
9. Funke H., Wetzel M., Heintz A. // Pure & Appl. Chem. 1989. V. 61. № 8. P. 1429.
10. Benson G.G., Handa Y.P. // J. Chem. Thermodyn. 1981. V. 13. № 9. P. 887.
11. Flory P.J., Orwoll R.A., Vrij A. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 17. P. 3507.

УДК 541.128

УЧЕТ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА В РАСЧЕТАХ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ УЗКИХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПОР МСМ-41

© 2007 г. Ю. К. Товбин, А. Г. Петухов

Государственный научный центр Российской Федерации “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва
E-mail: tovbini@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 29.11.2006 г.

Сопоставлены оценки полного заполнения узких цилиндрических пор в мезо-пористых материалах типа МСМ-41 для адсорбатов, моделирующего атомы аргона и молекулы азота, рассчитанные с учетом и без учета размерного фактора. Расчеты в рамках модели решеточного газа проведены для пор, имеющих диаметры от 2 до 10 нм. Отмечено, что этот диапазон размеров разбивается на три области: в первой области размеров, в которой реализуется квазиодномерное поведение флюида (до 4 нм), имеется качественное отличие между изотермами; во второй области размеров пор (до 7 нм) за счет учета размерного фактора имеются количественные отличия в оценках величины полного объема пор; для пор с диаметрами >7 нм размерный фактор не оказывает влияния на оценки объемного заполнения цилиндрических пор.

Мезопористые системы типа МСМ-41, обладая практически монодисперсным распределением пор по размерам и характеризуясь большим отношением длины поры к диаметру [1, 2], являются удобным объектом для экспериментального исследования капиллярной конденсации и проверки теоретических подходов для их описания. Одним из самых главных вопросов теории является определение функции распределения пор по размерам $F(D)$, которая характеризует долю пор, имеющих диаметр D . Суть данной процедуры состоит в решении обратной задачи определения данной функции по экспериментальным данным о десорбционной ветви гистерезисной петли, которая соответствует равновесной адсорбции [3]. Обычно считается, что все поры изолированы, поэтому рассчитав адсорбцию в поре диаметра D , можно варьируя веса вкладов индивидуальных пор получить суммарную изотерму, которую сопоставляют с экспериментальной изотермой $\theta_{\text{exp}}(p/p_0)$, здесь p_0 – давление насыщенного пара

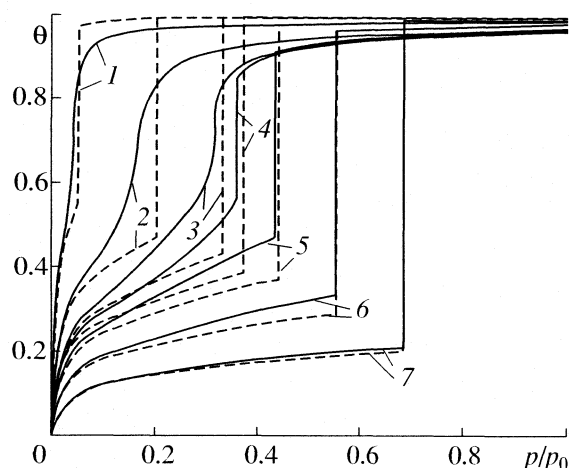
$$\theta_{\text{exp}}(p/p_0) = \int_{D_{\text{min}}}^{D_{\text{max}}} F(D)\theta(D|p/p_0)dD,$$

где D_{min} и D_{max} – минимальный и максимальный размеры рассматриваемого диапазона диаметров пор. Поэтому от вида теоретических изотерм $\theta(D|p/p_0)$ зависит получаемая функция распределения $F(D)$. Такие расчеты в настоящее время проводятся на основе уравнений теории функционала плотности (ТФП) [4]. Однако известно, что эта теория дает неверное предсказание петли ги-

стерезиса при диаметрах пор меньше критического, равного 2 нм, что находится в значительном противоречии с экспериментальными данными, указывающими на отсутствие петли гистерезиса при диаметрах ~4 нм [5–8].

В работах [9–11] объяснена причина данного различия в величине критического диаметра пор, связанная с недостаточной точностью теоретических подходов. Для преодоления этой проблемы предложено использовать калибровочную функцию, основанную на точной информации. Эти расчеты построены на базе уравнений модели решеточного газа (МРГ) [12]. В данной работе проводится сравнение оценки величины полного заполнения объема пор, рассчитанной с использованием и без использования калибровочной функции. Вариант без калибровочной функции является аналогом ТФП, поэтому данное сравнение отвечает на вопрос: при каких диаметрах пор МРГ и ТФП дают одинаковые результаты.

Уравнения МРГ многократно использовались в литературе, поэтому здесь они не повторяются. В этой работе использовался вариант теории, описанный в работе [13]. В [13] установлены параметры неоднородности поверхности, удовлетворяющие экспериментальным данным при описании заполнения двух первых приповерхностных слоев. Эти условия на поверхности считались фиксированными. Единственное отличие состояло в том, что только расчет центральной области цилиндрических пор проводился как с учетом, так и без учета калибровочной функции.



Изотермы адсорбции при 87.3 К в цилиндрических порах разного диаметра $D/\delta = 6$ (1), 9 (2), 12 (3), 13 (4), 15 (5), 20 (6) и 30 (7), рассчитанные с учетом (сплошные линии) и без учета (пунктирные линии) калибровочной функции.

Результаты расчетов изотерм адсорбции для разных диаметров пор от 2 до 10 нм представлены на рисунке, а в таблице даны значения приведен-

Сравнение приведенных давлений, отвечающих полному заполнению поры, рассчитанных без учета (p/p_0) и с учетом $((p/p_0)_c)$ калибровочной функции, а также по уравнению Кельвина при 87.3 К

D/δ , монослой	D , нм	p/p_0	$(p/p_0)_c$	p/p_0 [14]
6	1.87	0.054	0.044	0.215
7	2.18	0.101	0.070	0.268
8	2.49	0.141	0.104	0.316
9	2.80	0.205	0.167	0.359
10	3.11	0.246	0.208	0.398
11	3.42	0.297	0.279	0.433
12	3.73	0.331	0.317	0.464
13	4.05	0.373	0.359	0.492
14	4.36	0.405	0.394	0.518
15	4.67	0.440	0.434	0.541
16	4.98	0.465	0.460	0.562
17	5.29	0.492	0.487	0.581
18	5.60	0.513	0.510	0.599
19	5.91	0.537	0.535	0.616
20	6.22	0.554	0.552	0.631
21	6.53	0.571	0.569	0.645
22	6.85	0.587	0.586	0.658
23	7.16	0.604	0.602	0.670
24	7.47	0.616	0.615	0.681
25	7.78	0.628	0.627	0.692
26	8.09	0.645	0.644	0.701
27	8.40	0.658	0.657	0.711
28	8.71	0.668	0.667	0.719
29	9.02	0.677	0.677	0.728
30	9.34	0.687	0.686	0.735

ных давлений, при которых происходит скачек плотности адсорбата, отвечающий заполнению объема пор разного диаметра. Диаметры пор измерены в числах монослоев δ , где δ – ширина цилиндрического монослоя, равная 0.312 нм для решеточной структуры с числом ближайших соседей 12. Это число соответствует плотной упаковке адсорбата сферической формы.

Для малых диаметров пор $D/\delta < 13$, при которых реализуется квазиодномерное поведение флюида и не происходит капиллярной конденсации, оба варианта расчетов дают качественно разные изотермы. Учет калибровочной функции исключает скачек плотности. Для этих диаметров в таблице помещены давления, отвечающие точкам перегиба изотерм (они являются аналогами скачка плотности).

Для $D/\delta \geq 13$ оба варианта расчета изотерм адсорбции описывают капиллярную конденсацию, но давления, при которых происходит скачек плотности, различаются. По мере увеличения диаметра поры это различие быстро уменьшается и при $D/\delta \geq 20$ можно отметить практическое согласие результатов.

Таким образом, в интервале диаметров от 2 до 10 нм выделяются три диапазона размеров. В первом диапазоне диаметров пор, в котором реализуется квазиодномерное поведение флюида (до 4 нм), имеется качественное отличие между изотермами. Во втором диапазоне размеров пор (до 7 нм) за счет учета размерного фактора имеются количественные отличия в оценках величины полного объема пор. Для пор с диаметрами более 7 нм размерный фактор не оказывает влияния на оценки объемного заполнения цилиндрических пор.

Отсюда следует, что для пор < 4 нм использование ТФП может привести к неверным результатам. Отсутствие скачка плотности приводит к тому, что для данного давления в полную изотерму адсорбции поступают вклады от других пор, имеющих близкие значения диаметров. Это должно приводить к отличиям от оценок ТФП, в которой считается, что для каждого давления основной вклад дает только одна пора с соответствующим диаметром. (Аналогичная ситуация имеет место и при использовании уравнения Кельвина [14], которое также применяется для нахождения функции $F(D)$ [3].)

Для пор > 7 нм ТФП дает такие же результаты, как и МРГ. В этой области диаметров пор вклад размерного фактора мал. В промежуточной области отличия имеют количественный характер и вывод о согласии МРГ и ТФП должен проверяться на конкретных примерах. Третий столбец таблицы содержит расчеты по уравнению Кельвина [14]. Для унификации условий сравнения в трех рассматриваемых ситуациях расчета капиллярной конденсации с одинаковыми свойствами сте-

нок пор МСМ-41 было принято, что для широкой поры с диаметром 80 монослоев величины p/p_0 совпадают по уравнениям Кельвина и МРГ без учета калибровки. Получено, что для малых диаметров пор уравнение Кельвина дает результаты, которые значительно отличаются от результатов молекулярных моделей.

Для окончательного вывода о степени пригодности уравнения ТФП в области малых диаметров желательны прямые сравнения, так как ТФП оперирует с континуальным распределением адсорбата внутри поры. Аналогичный расчет в рамках МРГ требует использования мелкой сетки [15], тогда как в данных расчетах размер узла структуры считался равным одной молекуле. С другой стороны, данный расчет выполнен в квазихимическом приближении, который учитывает эффекты прямой корреляции между молекулами, что является более точным приближением чем ТФП, использующая приближение среднего поля, пренебрегая эффектами корреляции.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32031а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kresge C.T., Leonowics M.E., Roth W.J. et al.* // *Nature*. 1992. V. 359. P. 710.
2. *Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 10 834.
3. *Плаченков Т.Г., Колосенцев С.Д.* Порометрия. Ленинград: Химия, 1988. 176 с.
4. *Ravikovitch P.I., Haller G.L., Neimark A.V.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1998. V. 76–77. P. 203.
5. *Morishide K., Shikimi M.* // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 108. P. 7821.
6. *Kruk M., Jaroniec M.* // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. P. 222.
7. *Ravikovitch P.I., Wei D., Chueh W.T. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. P. 3671.
8. *Neimark A.V., Ravikovitch P.I., Grun M. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1998. V. 207. P. 159.
9. *Товбин Ю.К.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. Т. 53. С. 2763.
10. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г., Еремич Д.В.* // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. С. 488.
11. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г., Еремич Д.В.* // Там же. 2006. Т. 80. С. 2007.
12. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
13. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г.* // *Журн. физ. химии.* 2007. В печати.
14. *Грег К., Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1982.
15. *Товбин Ю.К.* // *Журн. физ. химии.* 2005. Т. 79. № 12. С. 2140.

К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ А.Ф. КАПУСТИНСКОГО

29 декабря 2006 г. исполнилось 100 лет со дня рождения Анатолия Федоровича Капустинского, выдающегося химика, члена-корреспондента Академии наук СССР (с 1939 г.), автора многочисленных работ в области физической, неорганической, технической, теоретической химии, термохимии и истории науки, заведующего кафедрой общей и неорганической химии Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева, 1943–1957 (ныне Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева).

А.Ф. Капустинский родился 29 декабря 1906 г. в г. Житомире, Волынской губернии, учился в Житомирской, Варшавской и Московской гимназиях. Свою трудовую биографию начал с 15 лет в Москве рабочим фабрики красок ВХУТЕМАС. Именно здесь, смешивая минеральные соли, получая неожиданные цвета и наблюдая за волшебными превращениями соединений, Анатолий Капустинский постепенно увлекся изучением химических процессов, лежащих в основе этих превращений. Он решил посвятить себя науке химии, которая могла ответить на многие волновавшие его вопросы и объяснить таинственные превращения солей. В возрасте 16 лет он поступил на химический факультет Московского государственного университета, его учителями были многие выдающиеся ученые-химики, а руководителями его научной работы стали прославленные академики Э.В. Брицке и И.А. Каблуков.

После успешного окончания университета А.Ф. Капустинский по рекомендации академика Эльгарда Викторовича Брицке был принят на работу в термическую лабораторию Института прикладной минералогии, впоследствии преобразованного во Всесоюзный институт минерального сырья (ВИМС). Здесь он проработал с 1929 по 1941 г., пройдя путь от аспиранта до старшего научного сотрудника, заведующего лабораторией и сектором.

Преподавательскую деятельность А.Ф. Капустинский начал в 1930 г. в качестве ассистента в Московском высшем техническом училище, где им впервые были прочитаны лекции по специальному курсу химической термодинамики.

В 1934 г. А.Ф. Капустинский был приглашен заведовать кафедрой физической химии на химическом факультете Горьковского государственного университета (ныне Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского) и утвержден в ученом звании профессора.



В 1935 г. молодой профессор был направлен на стажировку в Калифорнийский университет, в знаменитую лабораторию Г.Н. Льюиса – автора теории ковалентной химической связи (1916), новой теории кислот и оснований (1926) и метода получения тяжелой воды (1933). К сожалению, об этом периоде жизни и творчества Капустинского осталось очень мало данных: во всех своих автобиографиях ученый аккуратно вымарал все сведения, касающиеся его поездки в США и в страны Западной Европы. Наступившие времена не позволяли гордиться сотрудничеством и дружбой с выдающимися учеными из “враждебного капиталистического лагеря”.

В 1937 г. Всесоюзным комитетом по делам высшей школы при Совете народных комиссаров СССР А.Ф. Капустинский утвержден в ученой степени доктора химических наук в этом же году избран заведующим кафедрой Московского института стали им. И.В. Сталина. В 1939 г. он был избран членом-корреспондентом Академии наук

СССР по отделению математических и естественных наук (неорганическая и физическая химия).

В 1940 г. А.Ф. Капустинский возглавил редакцию журнала “Известия АН СССР. Отделение химических наук”, став заместителем главного редактора. В 1941 г. он приглашен заведовать лабораторией термохимии Института общей и неорганической химии АН СССР. В период эвакуации (1941–1943 гг.) А.Ф. Капустинский работал заведующим кафедрой физической химии химического факультета Казанского государственного университета.

С 1943 г. до конца жизни А.Ф. Капустинский возглавлял кафедру общей и неорганической химии Московского химико-технологического института имени Д.И. Менделеева, Одновременно читая специальные курсы “Теоретические основы современной неорганической химии” и “Химия изотопов” для студентов Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

А.Ф. Капустинский был ученым-энциклопедистом: его интересовали проблемы термохимии и термодинамики, он оставил серьезные труды в области кристаллохимии и структурной химии, его теоретические работы органично сочетались с работами в области технической химии и металлургии, особое место в его творчестве занимала история науки и, в первую очередь, история химии. Но, безусловно, основным направлением научных исследований А.Ф. Капустинского была энергетика неорганических химических реакций.

Продолжая тематику своей дипломной работы в термической лаборатории Всесоюзного института минералогии, которую он выполнял под руководством выдающихся учителей – академиков Э.В. Брицке и И.А. Каблукова, А.Ф. Капустинский занялся установлением термодинамических характеристик (теплоты образования и свободной энергии) сульфидов и оксидов металлов. Исследования проводились в широком температурном интервале (от комнатной температуры до 1500°C) с применением самых разнообразных методов. Так появился первый цикл работ, посвященных систематическому изучению термодинамики кристаллических неорганических веществ и теории металлургических процессов. Полученные результаты делали возможным нахождение оптимальных условий получения металлов из руд и имели большое значение для металлургической промышленности.

В этих первых работах кроме термохимических вопросов А.Ф. Капустинский затрагивает вопросы кристаллохимии и в 1933 г. делает важное обобщение: энергия кристалла и свойства, от нее зависящие, определяются числом ионов и их поляризационными свойствами. Этот принцип вытекал из установленной А.Ф. Капустинским пропорциональности структурного коэффициента Маделун-

га числу ионов, входящих в состав молекулы соли, и отношению найденного на опыте межионного расстояния к сумме радиусов ионов (в системе В.М. Гольдшмидта). Отсюда автор выводил простое уравнение для энергии решетки, в которое входили такие величины, как гольдшмидтовские ионные радиусы и заряды ионов. При помощи этого уравнения без предварительного рентгеноструктурного анализа он вычисляет энергию решетки многочисленных ионных соединений и открывает пути нахождения энергии решетки еще неизвестных или несинтезированных соединений, при условии, что известны размеры составляющих кристалл ионов и формулы соединений.

Кроме того, А.Ф. Капустинский предложил пути решения обратной задачи по расчету радиусов ионов на основе данных об энергии решетки, которая при этом вычислялась из экспериментально определенных термохимических характеристик при помощи общеизвестного цикла Габера–Борна, а затем по предложенному им уравнению находились неизвестные радиусы ионов металлов. Метод вычисления ионных радиусов по Капустинскому стал прекрасным дополнением к рентгеноструктурному методу определения межионных расстояний, он получил широкое распространение в работах российских и зарубежных ученых, а ионные радиусы, найденные таким образом, стали называть “термохимическими” или “термическими”.

Благодаря экспериментальным работам А.Ф. Капустинского и его учеников термохимия накопила множество точных данных для неорганических соединений многих классов. Они были систематизированы в капитальном труде “Термические константы неорганических веществ”, изданном в 1949 г.

В середине тридцатых годов 20 века А.Ф. Капустинский занялся исследованием термохимии реакций с участием изотопов. Спектроскопическим методом изучая кристаллы гидрида и дейтерида лития, он вместе с сотрудниками установил (1937 г.) зависимость энергии кристалла от его изотопного состава. Это – одна из первых в мире работ по химии изотопов. В конце 1940-х гг. он прочел на химическом факультете МГУ первый специальный курс “Химия изотопов”.

В своих исследованиях А.Ф. Капустинский опирался на закономерности периодической системы элементов. Так, в 1944 г. он показал, что энтропия ионов в растворе является периодической функцией порядковых номеров элементов и обнаружил связь между теплотами образования различных веществ и порядковыми номерами элементов, составляющих эти вещества. Установил периодичность изменения величины “кристаллохимической электроотрицательности”, характеризующей электронное средство иона в кристаллической

решетке (понятие введено А.Ф. Капустинским в 1949 г.).

Дальнейшее исследование периодичности привело А.Ф. Капустинского к развитию представления о “циклической” структуре периодической системы. Он выделял в ней четыре цикла в соответствии с особенностями формирования электронных конфигураций атомов по мере роста атомного номера элемента. Исходя из теории чисел и физико-химического анализа, А.Ф. Капустинский на основе включения в систему нулевого периода и четкого выявления вторичной периодичности дает логичные представления о строении периодической системы.

Особый интерес представляют работы ученого в области истории естествознания. Во многом благодаря А.Ф. Капустинскому впервые в 1958 году был опубликован цикл работ основателя термодинамики Г.И. Гесса и, таким образом, закреплен приоритет российской науки в некоторых областях термодинамики. Им были опубликованы биографии многих выдающихся химиков: Д.И. Менделеева, М.В. Ломоносова, Г.И. Гесса, Д.П. Коновалова,

Н.С. Курнакова, И.А. Каблукова, А.Е. Ферсмана, Э.В. Брицке, Г.Н. Льюиса, Ж.Л. Пруста, А. Авогадро, У. Рамзая и др.

А.Ф. Капустинский умел успешно сочетать научную и педагогическую работу. На его лекциях аудитории всегда были заполнены до отказа, студенты были влюблены в своего яркого, нестандартно мыслящего, талантливого преподавателя, которому были присущи удивительные обаяние и блеск.

Жизнь А.Ф. Капустинского оборвалась 26 августа 1960 г., за несколько дней до начала нового учебного года в Менделеевском институте. Ему было всего 53 года. Он прожил короткую, но удивительно яркую жизнь, оставив после себя богатейшее наследство – мысли, идеи, рукописи. Даже по прошествии почти полувека после смерти ученого его имя характеризуется завидным индексом цитируемости, его книги пользуются спросом в библиотеках и букинистических магазинах, а его мысли развивают современных ученых, работающих в области физической химии.

К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ И.В. ПЕТРЯНОВА-СОКОЛОВА

Выдающийся российский ученый академик Игорь Васильевич Петрянов-Соколов родился в 1907 г. в крестьянской семье. “У нас в Большой Якшени, – вспоминал он, – жили сплошь Петряновы. Да, да, с ударением на последнем слоге. Чтобы отличаться друг от друга, они придумывали клички. Отцу, например, нравилась соколиная охота, и он добавил к фамилии “Соколов”.

После окончания химического факультета МГУ в 1929 г. И.В. Петрянов был приглашен на работу в НИФХИ им. Л.Я. Карпова, где и проработал всю жизнь. В его трудовой книжке единственная запись: “Принят на работу” и дата – сентябрь 1929 г. В 1932 г. в Карповском институте была организована лаборатория аэрозолей. Ее руководитель Н.А. Фукс предложил И.В. Петрянову заняться исследованием электрических свойств аэрозолей. Через пять лет при исследовании процесса генерации монодисперсных капель из раствора нитроцеллюлозы был открыт способ получения ультратонких полимерных волокон. Но вскоре после открытия Н.А. Фукс по ложному обвинению был арестован и осужден на пять лет, и И.В. Петрянов возглавил разработку технологии получения новых полимерных волокон. В 1940 г. он представил по этой теме диссертацию. Рассмотрев ее, Ученый совет присудил соискателю не кандидатскую, а докторскую степень. В канун Второй мировой войны ультратонкие волокна нашли применение в противогасах. Началось их промышленное изготовление. Впоследствии они получили название “Фильтры Петрянова (ФП)”.

Вклад И.В. Петрянова в развитие инженерных основ технологии электроформования микроволокон трудно переоценить. Менее чем через год после открытия электроформования волокон в г. Калинин (ныне Тверь) под его руководством создается и запускается первая промышленная установка для получения волокнистого материала БФ (“боевой фильтр”) из ацетилцеллюлозы. Его стали использовать в качестве противодымного фильтра в армейском противогазе. С началом Великой Отечественной войны это производство эвакуируют в г. Березники на Урал и существенно расширяют. На послевоенном этапе развития этой отрасли начинается проектирование, строительство и пуск в 50-е годы новых более мощных установок по производству ФП в г. Электростали. Дальнейший этап развития, связанный с ростом потребления ФП в атомной и других от-



раслях промышленности, пришелся на 70-е годы, когда в полную мощность заработали новые производства в Дзержинске, Серебрянске, Силламяэ, а суммарная годовая мощность достигла 20 млн. м². Одновременно была расширена сырьевая база. Появились более технологичные и безопасные растворители, а также более термо- и хемостойкие полифункциональные волокнообразующие полимеры. Параллельно совершенствовалось технологическое оборудование, повышалась его производительность и безопасность. Сфера применения волокнистой продукции неизменно расширялась. На всех этапах развития инженерных основ технологии электроформования полимерных волокон И.В. Петрянов являлся признанным и бесменным научным руководителем. В 1953 г. он был избран членом-корреспондентом АН СССР. Это стало признанием не только его научных заслуг, но и аэрозольного направления в науке. В 1966 г.

И.В. Петрянов – лауреат Ленинской премии и действительный член Академии наук СССР.

Свою первую статью “О равновесии между материей и энергией” И.В. Петрянов написал еще будучи студентом (1930 г., “Журнал Русского физико-химического общества. Часть физическая”). Через год Государственное научно-техническое издательство выпускает книгу В.П. Мишина и И.В. Петрянова “Активный уголь”. В 1932 г. Н.А. Фукс поручает Петрянову исследование электрической зарядки аэрозолей. Они быстро создают новый осцилляционный метод одновременного определения размера и заряда частиц в туманах и в 1933 г в “Журнале физической химии” публикуют статью с подробным изложением основ метода и экспериментальной проверки. Далее по результатам исследований появляются статьи о зарядке и устойчивости аэрозолей, о трибоэлектрических зарядах пылей, о разрядке аэрозолей в биполярно-ионизованной атмосфере. В 1935 г. в издательстве ОНТИ выходит на совсем иную тему книга И.В. Петрянова “Как измерили атом”. Возможно, она появилась на свет под влиянием изящного опыта Милликена по определению заряда электрона. Это вроде бы сродни проблеме зарядки аэрозолей. Но в книге есть главы, в которых явно чувствуется интерес автора к радиоактивности веществ, в частности, к сообщению Ирен Кюри и Фредерика Жолио-Кюри об открытии искусственной радиоактивности. Их статья об этом появилась в январе 1934 г. в Отчетах Парижской академии наук. Через два с половиной года знаменитые французы, приехавшие в Москву на Вторую Всесоюзную конференцию по ядерной физике и космическим лучам, посетили Карповский институт. Есть фотография, на которой они запечатлены рядом с Н.А. Фуксом, И.В. Петряновым, А.Н. Фрумкиным, директором Института академиком А.Н. Бахом и его дочерью Н.А. Бах во время осмотра лаборатории аэрозолей.

Можно предположить, что эти события определили послевоенное активное участие И.В. Петрянова в советском Атомном проекте. Круг проблем был чрезвычайно широк. Совместно с А.И. Штенштейном был разработан поплавковый метод определения содержания дейтерия в тяжелой воде. В 1949 г. материалом ФП были снаряжены специальные самолетные гондолы, чтобы отобрать аэрозоли первого советского атомного взрыва. В том же году профессор И.В. Петрянов участвует в создании в МХТИ им. Д.И. Менделеева физико-химического факультета и на кафедре № 44 начинает читать лекции по разделению изотопов урана. Тем временем в лаборатории аэрозолей Карповского института разворачиваются работы по созданию из прессованных материалов ФП пористых перегородок для диффузионного разделения изотопов урана при пропускании его газообразного гексафторида. Для предотвращения вы-

броса в атмосферу субмикронных радиоактивных аэрозолей предприятия атомной отрасли оснащаются фильтрами из материалов ФП. В начале 50-х годов персонал, занятый работами с радиоактивными веществами, стал получать высокоэффективные и удобные респираторы “Лепесток”. В то время им не было равных в мире. Но и сейчас популярности и “долгожительству” этих респираторов можно позавидовать: в 2003 г. на выставке по средствам охраны труда, проходившей в Москве на ВВЦ, был торжественно выпущен пятимиллиардный “Лепесток”.

В последние годы жизни И.В. Петрянов уделял огромное внимание развитию теоретических и экспериментальных работ по исследованию процессов образования конденсационных аэрозолей и получению аэродисперсных систем с заранее заданными свойствами, возглавляя сразу несколько важнейших оборонных и промышленных проектов.

И.В. Петрянов вместе со своим другом академиком Н.Н. Семеновым еще полвека назад выдвинули концепцию безотходных и малоотходных технологий, комплексного использования природных ресурсов. Благодаря их инициативе в 1979 г. была принята декларация ООН о малоотходной и безотходной технологии. “В химии, – любил повторять Игорь Васильевич, – нет грязи; грязь – это вещество не на своем месте”. Им было показано, что при увеличении производственных мощностей в 2 раза количество отходов возрастает по экспоненте. Он постоянно поддерживал борьбу Леонида Леонова за сохранение российских лесов, активно выступал против проектов “поворота рек”, отстаивая свою позицию на всех доступных трибунах, в том числе на заседаниях комитета по Ленинским и Государственным премиям, в котором он возглавлял секцию охраны природной среды. Борьба за сохранение лесов носила глобальный характер. Игорь Васильевич считал, что тайга и леса Амазонии – легкие планеты и истребление их приведет к необратимым последствиям для будущего человечества.

Разъяснению проблем сохранения природы и необходимости использования малоотходных и безотходных технологий были посвящены многие публикации И.В. Петрянова, в том числе в журнале “Химия и жизнь”, главным редактором которого он стал в 1964 г. по предложению академика Н.Н. Семенова, при этом журнал стал одним из наиболее интересных и многогранных изданий. И.В. Петрянов был также главным редактором научно-популярной серии “Ученые – школьнику”, научным редактором советской “Детской энциклопедии”. Он возглавлял секцию научно-популярной литературы РИСО АН СССР, был членом редколлегии журнала “Отчизна” и газеты

“Голос Родины”, председателем редакционного совета альманаха “Памятники Отечества”.

По поручению Президиума АН СССР И.В. Петрянов возглавил Научный совет по коллоидной химии и физико-химической механике, он провел большую работу по координации исследований, а также выбору перспективных направлений в этой научной области. С 1988 г. И.В. Петрянов возглавил академический “Коллоидный журнал”, оставаясь его главным редактором до последних дней жизни.

И.В. Петрянов и сотрудники его лаборатории одними из первых откликнулись на Чернобыльскую аварию 1986 г. Имея огромный опыт и знания в области радиоактивных аэрозолей, они использовали для защиты людей и оценки радиационной обстановки разнообразные фильтрующие и сорбционно-фильтрующие материалы, а также изделия на их основе, включая знаменитые респираторы “Лепесток”.

Выдающаяся деятельность И.В. Петрянова была отмечена званием Героя Социалистического Труда, тремя орденами Ленина, орденом Октябрьской Революции, двумя орденами Трудового Красного Знамени, орденом “Знак Почета”, Ленинской и двумя Государственными премиями.

Игорь Васильевич скончался 19 мая 1996 г. По решению Президиума Российской академии наук на его могиле в Москве на Донском кладбище установлен памятник, а на здании Карповского института, где он проработал 67 лет, – мемориальная доска. В год 90-летия академика состоялись первые Петряновские чтения, которые проходят теперь раз в два года. К 100-летию со дня рождения издательство “Наука” выпустило в серии “Памятники Отечественной науки. XX век” однотомник “Академик И.В. Петрянов. Избранные труды”.

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

Редколлегия “Журнала физической химии” **принимает в печать:**

– крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;

– оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – “Электрохимия”, “Кинетика и катализ”, “Журнал структурной химии”, “Высокомолекулярные соединения”, “Коллоидный журнал” и др.);

– краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации. В журнале, кроме того, имеются разделы:

Письма в редакцию

Методы и техника физико-химических исследований

Дискуссии

Хроника

Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов переводятся на русский язык и публикуются в русской и английской версиях журнала. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке.

Авторам следует оформить Договор о передаче авторского права (текст Договора размещен на сайте Издательства “Наука” www.naukaran.ru).

С 2005 г. издатель английской версии журнала – компания “Плеадес Паблшинг, Инк.” – заключает договоры с авторами статей. Просим Вас одновременно с рукописью направлять в редакцию договор о передаче авторского права на использование материалов в 2 экземплярах. См. сайт журнала www.maik.ru

Заполненные и подписанные авторские договоры должны быть переданы лично или направлены в редакцию журнала по почте.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением **следующих правил.**

Статьи должны быть тщательно отредактированы. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 12 страниц машинописного текста. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисуночные подписи (на отдельных страницах). Рекомендованное количество

рисунков – не более 5 (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка).

При наборе на компьютере следует использовать шрифт № 14 с полуторным интервалом.

Объем рукописей, направляемых в раздел “Краткие сообщения”, не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи. В конце статьи ставятся подписи авторов.

В материалах должны преимущественно использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), а также относительные атомные массы элементов по шкале ^{12}C . В расчетных работах необходимо указывать авторов используемых программ. При названии различных соединений и методов исследования необходимо использовать терминологию ИЮПАК.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отчество, почтовый адрес с индексом, E-mail, домашний и служебный телефоны). Следует приложить идентичную электронную версию статьи (дискету) в формате Microsoft Word (любая версия). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

Для ознакомления с подготовленной к набору статьей авторам **по электронной** или обычной почте высылается **корректурa**. Корректурa должна быть просмотрена и срочно возвращена в редакцию. Все исправления в корректуре должны быть четкими и ясными. Необходимые объяснения следует приложить на отдельном листе. Исправления корректуры по e-mail также должны быть четкими.

После выхода журнала в свет редакция высылает автору бесплатно 5 отдельных **оттисков** статьи.

Порядок выплаты авторского гонорара по “Журналу физической химии”

1. Выплаты гонорара в долларах США производятся по адресу: Москва, ул. Профсоюзная, д. 90, 1 этаж, телефон: 333-44-25. Время работы: ежедневно кроме выходных с 10:30 до 16:00. Перерыв с 12:00 до 13:00.

2. При получении гонораров необходимо иметь при себе паспорт.

3. Гонорар можно получать по доверенности.